

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

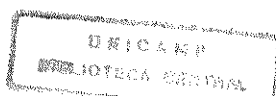
SIMULAÇÃO E PROJETO DE UMA COLUNA
DE ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA:
SISTEMA CO₂ / MONOETANOLAMINA

Autor: Geraldo Gilvan de Azevêdo

Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Lúcia da Cruz

Dissertação submetida à comissão de
Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas (UNICAMP)
como parte do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas - SP
Novembro / 1996



9705712

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	770UNICAMP
V.	A3 25M
TOMBO BC	30456
PROC.	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/05/97
N.º CPD	

CM-00099321-0

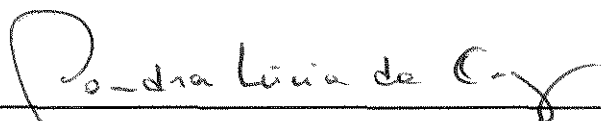
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Az25s Azevêdo, Geraldo Gilvan de
Simulação e projeto de uma coluna de absorção com
reação química: sistema CO₂ / monoetanolamina /
Geraldo Gilvan de Azevêdo.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.


Orientadora: Sandra Lúcia da Cruz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Absorção. 2. Gases - Absorção e adsorção. 3.
Dióxido de carbono. I. Cruz, Sandra Lúcia da. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

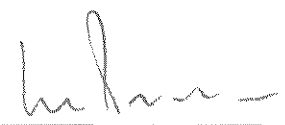
Tese defendida e aprovada em 29 de novembro de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz

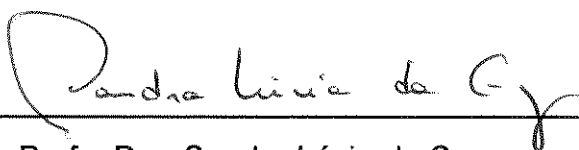


Prof. Dr. Samuel Luporini



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Geraldo Gilvan de Azevêdo e aprovada pela banca examinadora em 29 de novembro de 1996.



Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Arlinda, e a minha madrinha e irmã,
Avaneide, que primeiro me deram os livros e as lições.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À UNICAMP, em particular ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ), da Faculdade de Engenharia Química, pela estrutura colocada à disposição.

À Prof^a Dr.^a Sandra Lúcia da Cruz, pelo apoio e orientação recebidos.

Aos colegas de mestrado. Em particular, Ilton e Marcone, companheiros sempre presentes nos dias de estudo e naqueles de doce enrolação.

Aos ex-colegas da COPENE - Petroquímica do Nordeste S.A., especialmente aqueles da DIENP e do antigo CEDEN, pela força e incentivo.

Aos amigos em geral, força maior em todos os momentos. Em especial, Gustavo "Little Fat", Suzie, Ana Cláudia e Suffred, já incluídos nos ex-colegas COPENE, mas sem dúvida merecedores de um agradecimento nominal. Eles sabem por quê.

À Prof^a Clara, contato inicial em Campinas, através do amigo Marco Leão.

Aos meus familiares.

Aos xarás Azevedo, pelo apoio mais recente.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Tratamento de Gases	3
1.2. Remoção de Dióxido de Carbono	6
1.3. Objetivos do trabalho	10
2. Revisão Bibliográfica	12
2.1. Introdução	13
2.2. Métodos de Otimização	13
2.3. Método Computacional	14
2.4. Escala Industrial	15
2.5. Método Gráfico.	15
2.6. Reprodução das Condições Industriais em Menor Escala	15
2.7. Comparação entre Método Computacional e Simulação Diferencial em Laboratório	16
2.8. Modelagem Matemática a partir de Dados de Planta Piloto	17
2.9. Conclusão	17
3. Absorção de Gases. Aspectos Fundamentais	19
3.1. Introdução	20
3.2. Absorção Física	20
3.3. Modelos da Transferência de Massa através da interface gás-líquido	21
3.4. Absorção com Reação Química	27
3.5. Absorção de Dióxido de Carbono. Regime de Reação	34
3.6. Reação do Dióxido de Carbono com a Monoetanolamina	34
4. Modelagem do Processo de Absorção	38
4.1. Introdução	39
4.2. Modelagem Matemática	39
4.3. Equilíbrio Termodinâmico	49
5. Resultados e Discussão	57
5.1. Introdução	58
5.2. Dados	59
5.3. Algoritmo	60
5.4. Casos Estudados	61
5.5. Gráficos	61
6. Conclusões e Sugestões	78
6.1. Análise de alguns Parâmetros	81
6.2. Sugestões	84
7. Referências Bibliográficas	85
7.1. Referências Citadas	86
7.2. Referências Consultadas e Não-Citadas	89

LISTA DE TABELAS

1. Principais impurezas encontradas no tratamento de gás	2
2. Principais processos industriais que necessitam de tratamento de gás	4
3. Uso comercial de diferentes tipos de solventes em processos de tratamento de gás	5
4. Razões para remoção de CO_2 e grau de remoção desejado	7
5. Características e condições operacionais da coluna	59
6. Dados físico-químicos utilizados	59
7. Variação nas condições	61

LISTA DE FIGURAS

1. Faixas de aplicação de diferentes processos de absorção	8
2. Esquema de um sistema de absorção e desabsorção	10
3. Perfil de concentração para absorção com reação química. Teoria do filme	22
4. Perfis de concentração na interface para 8 regimes distintos de transferência de massa com reação química	30
5. Perfil de concentração para reação rápida	33
6. Relação entre número de Hatta e o fator de intensificação	33
7. Constante de instabilidade do carbamato para soluções de aminoálcoois	36
8. Coluna de absorção de CO_2 em MEA	40
9. Esquema de um prato da coluna de absorção	40
10. Dispersão gás-líquido de altura h_F	41
11. Determinação da vazão mínima de líquido para absorção isotérmica em contra-corrente	46
12. Calores de reação e aumento máximo de temperatura ao longo da coluna de absorção	48
13. Algoritmo para o programa de cálculo do número de pratos da coluna de absorção	60
14 - 43. Gráficos dos resultados apresentados no capítulo 5	63-77
45. Metodologia de Alper para projeto de absorvedores com reação química	80

NOMENCLATURA¹

a_{MEA} = coeficiente estequiométrico da monoetanolamina na reação com o CO₂.

a = área interfacial gás-líquido por volume "froth", no prato (m² / m³).

C = concentração molar total no líquido (kmol / m³).

D_G = difusividade molecular do gás (m² / h).

F = fluxo molar total de gás (kmol / h).

H = constante de Henry (bar · kg / kgmol).

Ha = número de Hatta

h_F = altura "froth" sobre o prato (m).

K = coeficiente da taxa de reação.

k₂ = constante de estabilidade do íon carbamato (kmol / m³).

k_G = coeficiente de transferência de massa na fase gasosa (kmol / m² · h · bar).

k_L = coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m / h).

L' = fluxo molar de líquido (kmol / m³).

m = molaridade da solução (kmol / m³).

N_{CO2} = fluxo interfacial do CO₂ por unidade de área interfacial gás-líquido (kmol / m² · h).

P = parâmetro de estabilidade do íon carbamato.

PM = peso molecular (kg / kgmol).

p_t = pressão total (bar).

r = taxa de reação (kmol / m³ · h).

T = temperatura (K).

¹ Nota: A nomenclatura de parâmetros não citados nesta seção é descrita ao longo do próprio texto.

A_{at} = área ativa do prato (m^2).

x_r = fração molar do reagente líquido.

y = coordenada perpendicular à interface gás-líquido (m).

z = coordenada axial na altura "froth" sobre o prato (m).

Caracteres gregos

ρ = densidade (kg / m^3).

Subscritos

j - prato da coluna.

RESUMO

Absorção é o processo utilizado para a separação de um ou mais componentes de uma corrente gasosa, através do contato com um solvente líquido, podendo ocorrer ou não reação química entre eles.

Um dos processos industriais mais importantes é a remoção de dióxido de carbono, utilizando-se soluções aquosas de monoetanolamina. Trata-se de uma reação rápida e o CO_2 pode estar combinado sob a forma de íon carbamato, carbonato ou bicarbonato.

Processos de absorção com reação química, quando comparados àqueles de absorção física apenas, apresentam dificuldades para o seu projeto. Na realidade, os projetos de empresas de grande porte são verdadeiras "caixas-pretas" e, no Brasil, pouco tem sido publicado a respeito.

No presente trabalho, apresenta-se a modelagem de uma coluna de pratos perfurados para a absorção de CO_2 em soluções de monoetanolamina (MEA) e, através da simulação em computador, calcula-se o número de estágios da coluna necessários para realizar uma dada separação, analisando-se diversos parâmetros envolvidos no processo.

ABSTRACT

Absorption is a process where the components of a gaseous stream are separated, through a liquid solvent. The process may be simply physical or being followed by a chemical reaction.

In industry, one of the most important absorption processes is the removal of carbon dioxide, by using aqueous solutions of monoethanolamine (MEA). The reaction between CO_2 e MEA is considered fast and CO_2 can be combined in different ways: carbamate, carbonate or bicarbonate ions.

Comparing the design of chemical and physical absorbers, the former is more difficult than latter. In fact, the designs carried out by large companies are truly "black-boxes". In addition, there is not almost anything published in Brazil about this subject.

In this work, we present the mathematical modeling of a perforated-tray column for the absorption of CO_2 in monoethanolamine (MEA) solutions. A computer program was developed in order to calculate the number of stages necessary to reach a given specification, as well as the several relevant parameters involved in the process.

1. INTRODUÇÃO.

1. Introdução

Em muitos processos industriais gases são tratados com o objetivo de remover impurezas presentes na corrente gasosa. Os processos desenvolvidos para realizar o tratamento de gases variam de simples operações de lavagem a complexos sistemas com reciclo. Em muitos casos, as complexidades no processo surgem da necessidade de se recuperar as impurezas ou de se reutilizar o material empregado para removê-las.

A Tabela 1 [Astarita *et alli* (1983)] apresenta uma lista das principais impurezas encontradas no tratamento de gases. Estas impurezas compreendem gases ácidos, tais como CO_2 , H_2S e SO_2 , compostos orgânicos sulfurados e outros.

Tabela 1. Principais impurezas encontradas no tratamento de gases

Tipo de impurezas	Remoção de gás ácido	Desulfurização
Gases ácidos	Dióxido de carbono (CO_2) Sulfeto de hidrogênio (H_2S)	SO_2
Compostos orgânicos sulfurados	Sulfeto de carbonila (COS) Disulfeto de carbono (CS_2) Tiofeno Mercaptanas (RSH) ^a Sulfetos orgânicos (RSSR , RSR)	
Outras impurezas	H_2O HCN NH_3 Hidrocarbonetos Particulados SO_2 SO_3 Tar	H_2O CO_2 O_2 Particulados NO_x

^aR é utilizado para designar um grupo alquil.

Nos processos de remoção de gases ácidos as impurezas mais comuns são o CO_2 e o H_2S , que freqüentemente estão presentes em concentrações relativamente altas (5 % a 50 %), como no gás natural, em plantas de síntese de amônia, etc.

Sulfeto de hidrogênio, por exemplo, deve ser removido do gás natural devido à sua toxicidade. Por outro lado, a remoção do dióxido de carbono, que é inerte, nem sempre é necessária. Em diversos países importadores de gás natural, a quantidade máxima permitida de impurezas pode variar de 2 a 5 ppm (em volume) para o H_2S , e de 0,5 a 3 % (em volume) para o CO_2 . Quando somente uma pequena percentagem de CO_2 está presente no gás, é vantajoso remover somente o H_2S , evitando deste modo o custo de remoção do CO_2 . No entanto, algumas vezes a purificação do gás é requerida para gases altamente ácidos, onde a concentração de CO_2 pode chegar a 60 % ou mais.

Em plantas de síntese de amônia, onde hidrogênio misturado com CO_2 é produzido do carvão ou de frações de petróleo, a concentração de CO_2 deve ser reduzida a 10 ppm, de modo a evitar o envenenamento de catalisadores. Do mesmo modo, grandes volumes de CO_2 devem ser removidos de gases de combustão para melhorar o seu poder calorífico. Por outro lado, a recuperação de CO_2 de alta pureza encontra diversas aplicações industriais.

A Tabela 2 [Astarita *et alli* (1983)] lista diversos processos industriais nos quais é necessária a remoção de gases ácidos, apresentando também as especificações desejadas para cada processo.

1.1 Tratamento de gases

São vários os tipos de processos que podem ser adequados para o tratamento de uma corrente gasosa, dependendo das circunstâncias e do que se deseja em termos

de especificação da corrente. Entre estes processos estão a absorção, adsorção e conversão química.

A absorção de gases em solvente líquido tem sido o processo mais utilizado no tratamento de gases, especialmente quando se deseja que a concentração do gás, inicialmente alta, seja reduzida a teores muito baixos, da ordem de partes por milhão (ppm).

Tabela 2. Principais processos industriais que necessitam de Tratamento de Gases

Processo	Gases para tratamento	Especificação (% gás)
Fabricação de hidrogênio	CO ₂	< 0,1% CO ₂
Desulfurização de petróleo	CO ₂ , H ₂ S, COS	10 ppm H ₂ S
Liquefação do carvão		
Compostos químicos		
Fabricação de amônia (mistura de H ₂ / N ₂)	CO ₂ CO ₂ + H ₂ S + COS	< 16 ppm CO ₂ + CO 0,01 ppm H ₂ S
Purificação de gás natural		
Gás de tubulação	H ₂ S, CO ₂ , COS, RSH, etc.	< 4 ppm H ₂ S; < 1% CO ₂
Alimentação de LNG		1-2 ppm H ₂ S; < 50 ppm CO ₂
Gás de síntese p/ compostos químicos (H ₂ / CO)		< 500 ppm CO ₂ ; < 0,01 ppm H ₂ S
Gaseificação do carvão		
SNG (gás de alto "Btu")	CO ₂ , H ₂ , COS	500 ppm CO ₂ ; 0,01 ppm H ₂ S
Gás de baixo "Btu"		100 ppm H ₂ S
Desulfurização de óleo	H ₂ S	100 ppm H ₂ S
Tratamento de gás de refinaria	H ₂ S, CO ₂ , COS	100 ppm H ₂ S
Fabricação de etileno (tratam. do gás de craqueamento)	H ₂ S, CO ₂	~1 ppm H ₂ S; 1 ppm CO ₂
Desulfurização de gás	SO ₂	90% de remoção
Utilidades (eletricidade)		
Refinarias, etc.		

O processo de absorção do gás no solvente líquido pode ser puramente físico ou vir acompanhado de reação química. O solvente líquido selecionado deve apresentar grande capacidade para absorver o gás, especificidade e possibilidade de regeneração. Outros processos, tais como adsorção e separação criogênica podem ser adequados para plantas de pequeno porte. No caso da remoção dos últimos traços de contaminantes, a adsorção em um sólido e/ou conversão a outro composto podem ser empregados.

A Tabela 3 [Astarita *et alli* (1983)] apresenta os diferentes tipos de solventes utilizados para remoção de gases ácidos, bem como o número de instalações existentes.

Tabela 3. Uso comercial de diferentes tipos de solventes em processos de tratamento de gases

Solvente	Número de Instalações
Remoção de gases ácidos Alcanolamina aquosa MEA, DEA, DGA, DIPA	> 1000
Carbonato de potássio promovido à quente Promotores orgânicos Promotores inorgânicos	> 740
Solvente orgânico - alcanolamina Sulfolane / DIPA MeOH / MEA / DEA	> 130
Solução aquosa de sal de potássio de aminoácidos	~ 100
Solventes orgânicos Carbonato de propileno Dialquil-éter de polietileno-glicol N - metilpirrolidina Metanol	73
Desulfurização de gás suspensão de partículas de cal em água sulfito de sódio	~ 200

Observa-se que os solventes mais utilizados são as soluções aquosas de alcanolaminas (aminoálcoois) e de carbonato de potássio promovido à quente. Mais de 2.000 instalações utilizam solventes nos quais a absorção é seguida de reação química, enquanto que menos de 100 fazem uso de solventes "físicos".

De acordo com Astarita *et alli* (1983), os processos de tratamento de gases com solventes "físicos" podem ter sua importância aumentada no futuro na medida em que os custos de energia continuem a crescer. Quanto aos solventes que reagem com o componente absorvido, espera-se que seu uso seja ampliado para tratamento de gases a baixas pressões (< 50 psi) e para aplicações a altas pressões onde a regeneração térmica do solvente represente uma utilização atrativa do calor residual.

Um dos fatores mais importantes no tratamento de gases com solventes líquidos é a taxa de circulação do solvente. Esta influencia diretamente no dimensionamento de equipamentos, como bombas, tubulações, trocadores de calor e torre de regeneração, e portanto, no custo de capital da planta. Outra influência da taxa de circulação é sobre a quantidade de vapor necessária à regeneração do solvente no refeedor da torre de regeneração. Outros fatores que influenciam no custo do tratamento de gases são a corrosividade, o custo do solvente e a confiabilidade do processo.

1.2. Remoção de Dióxido de Carbono

A remoção de dióxido de carbono de misturas gasosas por absorventes líquidos é um importante processo industrial em vários contextos.

Na fabricação de amônia e hidrogênio a partir de hidrocarbonetos ou carvão ("coal feeds"), a remoção de CO₂ do gás de síntese é um passo vital para o processo. Grandes volumes de gás natural são também tratados para remoção de CO₂, embora em muitos casos o H₂S seja também removido e seja o critério limitante [Blauhoff *et alli*

(1985)]. Outros processos nos quais a absorção de dióxido de carbono é importante são: fabricação de metanol e gasolinas sintéticas; fabricação de dióxido de carbono sólido (gelo seco) e de dióxido de carbono como refrigerante para reatores nucleares; fabricação de dióxido de carbono para a indústria de compostos químicos orgânicos tal como o ácido salicílico; fabricação de carbonato de potássio, bicarbonato de potássio e bicarbonato de sódio; fabricação de acetileno e olefinas por craqueamento de frações de petróleo. As razões para a remoção do CO_2 e o grau de especificação desejado variam e dependem do uso final dos gases separados. Razões para remoção e especificações típicas são mostradas na Tabela 4. [Astarita *et alli* (1983)].

Tabela 4. Razões para Remoção de CO_2 e Grau de Remoção Desejado

Razões para remoção do CO_2	Especificação em CO_2
1. Veneno para catalisadores	
a. Síntese de NH_3	5 - 10 ppm (vol.)
b. Hidrocraqueamento	50 - 100 ppm (vol.)
c. Hidrodesulfurização	
2. Recuperação de CO_2 para processo subsequente	
a. Fabricação de uréia	98 - 99%
b. CO_2 líquido e Gelo seco	83 - 99%
c. Recuperação de óleo secundário	
3. Poder calorífico de gás de combustão (aumento em Btu: Número de Wobbe)	
a. Gás natural com alto teor de CO_2	1 - 3%
b. SNG de hidrocarbonetos líquidos ou carvão	0,1 - 2%
4. Ajuste na composição do gás	
a. Síntese do metanol	15
b. Síntese Oxo	0,1 - 0,6%
c. Redução "ore" do ferro (processo FIOR)	1%
d. Fischer-Tropsch	1 - 2%
5. Evitar "plugging" de CO_2 em plantas criogênicas	
a. Lavagem do nitrogênio do gás de síntese de NH_3	1 ppm
b. Plantas de separação de ar	
c. Gás natural liquefeito	50 - 150 ppm (vol.)
d. Expandir plantas de recuperação de hidrocarboneto	
6. Remoção de CO_2 do gás natural	1 - 3 %

Em princípio, vários métodos podem ser utilizados para a remoção de dióxido de carbono, mas a absorção em líquidos é geralmente o processo mais econômico.

A Figura 1 [Astarita *et alli* (1983)] mostra as faixas aproximadas de aplicação de diferentes processos de absorção. Solventes "físicos" contendo aminas são geralmente preferidos quando a pressão parcial do CO_2 no gás de alimentação é relativamente baixa e/ou quando o teor de CO_2 deve ser reduzido a um nível muito baixo no gás tratado. Absorção física é utilizada a altas pressões de CO_2 no gás alimentado e quando não é requerida uma grande remoção do CO_2 . Processos com carbonato de potássio promovido à quente são utilizados a pressões parciais de CO_2 intermediárias.

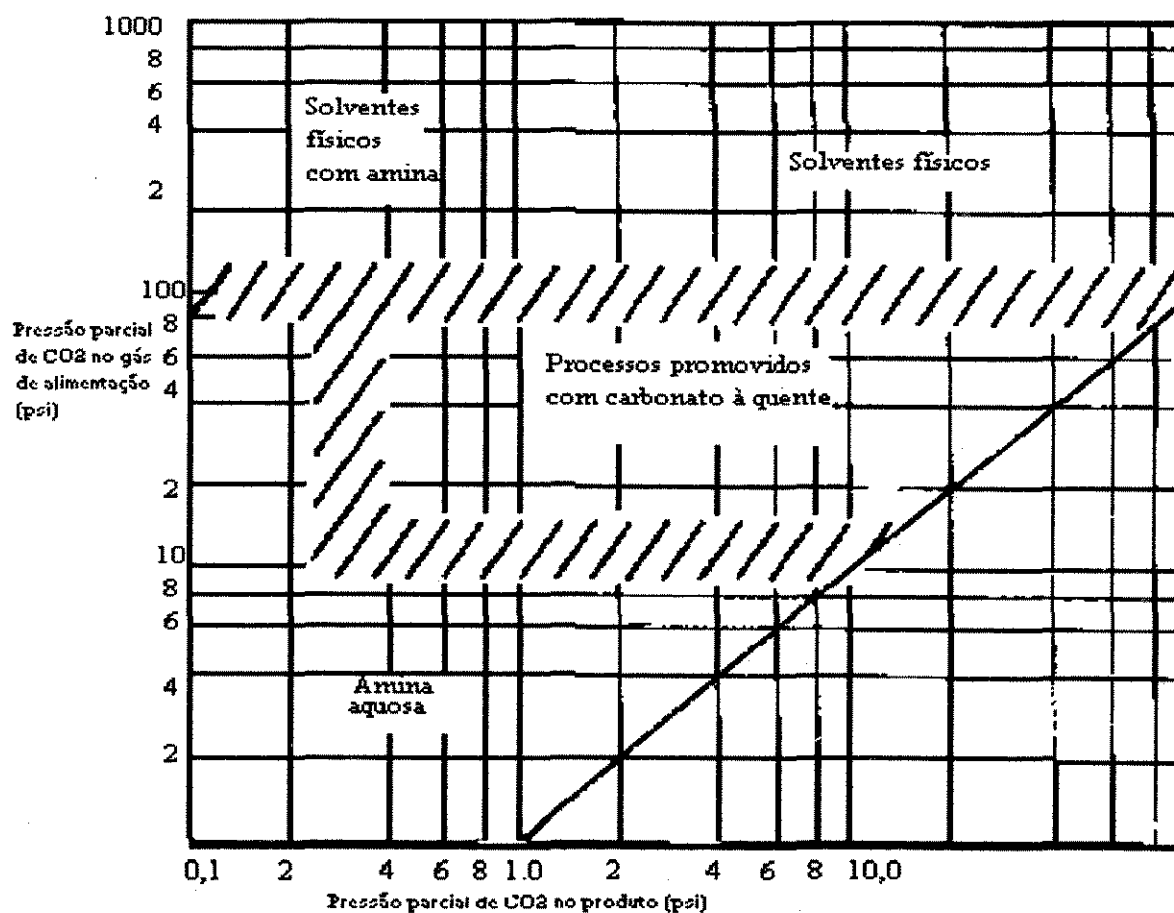


Figura 1. Faixas de aplicação de diferentes processos de absorção³.

Os diversos fatores que devem ser considerados na escolha de um solvente líquido, no caso da remoção do CO_2 , são os mesmos que para qualquer tratamento de gases. Por motivos econômicos, o solvente deve ter uma grande capacidade para dissolver o dióxido de carbono, isto é, deve absorver um número máximo de moles do componente gasoso por unidade de volume do solvente; isto tem reflexo imediato sobre a taxa de circulação de solvente líquido. Além disso, deve poder ser regenerado pela liberação do CO_2 absorvido e deve ainda ter uma alta taxa de absorção específica, isto é, deve absorver um número máximo de moles do gás para cada mol de solvente utilizado.

Um importante fator nos processos de remoção de CO_2 é a integração de processo, tanto energética como de massa. Deve-se, portanto, levar em conta o que será feito do CO_2 separado, qual o nível de especificação desejado e, o mais importante, como fazer uso da recuperação de calor no sistema.

Em plantas de hidrogênio e amônia, é geralmente desejável utilizar o calor sensível e o calor latente no gás tratado para aquecer a corrente alimentada ao sistema de remoção de CO_2 . A excelente combinação entre o calor disponível no efluente do reator e as necessidades de calor no refulvedor da coluna de regeneração é uma das razões porque os processos com carbonato promovido à quente e com monoetanolamina (MEA) são os mais utilizados na remoção de CO_2 [Astarita *et alii* (1983)].

Sendo o dióxido de carbono um gás ácido, qualquer solução alcalina pode ser utilizada como absorvente. Normalmente, utiliza-se soluções aquosas de solventes alcalinos, mas em aplicações específicas, pode ser mais adequada a utilização de solventes combinados, como por exemplo água e sulfolane no processo "Sulfinol", da Shell. Soluções de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) são freqüentemente empregadas na remoção de dióxido de carbono, bem como de sulfeto de hidrogênio. Estas aminas apresentam vantagens sobre outros aminoálcoois, tais

como baixa volatilidade, alta solubilidade em água e ainda um custo razoavelmente moderado. Outras aminas industrialmente importantes são a di-isopropanolamina (DIPA) e a metil-di-etanolamina (MDEA).

A Figura 2 [Danckwerts e Sharma, (1966). apresenta um diagrama simplificado de um sistema que utiliza amina como solvente.

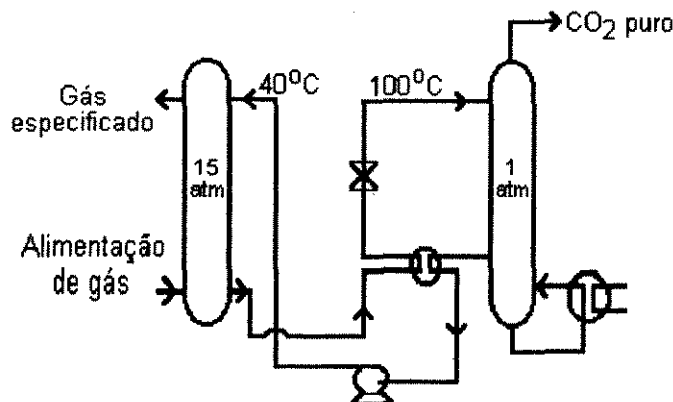


Figura 2. Esquema de um sistema de absorção e desabsorção¹⁰

Os efeitos de temperatura na solubilidade do dióxido de carbono e o equilíbrio químico em soluções carbonatadas de amina são tais que é necessário operar a torre de desabsorção a uma temperatura mais alta do que a da torre de absorção, de modo a se poder regenerar o solvente [Danckwerts e Sharma (1966)].

1.3 Objetivos do Trabalho

Além da escolha adequada do agente de absorção a ser utilizado no tratamento de gases, o engenheiro químico depara-se com a necessidade de resolver outros problemas, mais importantes, que são o dimensionamento e a avaliação do sistema, em particular da coluna de absorção.

Quando somente absorção física está envolvida, o projeto e análise do processo é uma tarefa relativamente simples, desde que os dados necessários estejam

disponíveis. Por outro lado, quando uma reação química está presente, informações adicionais são necessárias e, em geral, torna-se complicada a realização de uma análise racional do processo.

No presente trabalho é analisado o comportamento do processo de absorção, seguido de reação química, de dióxido de carbono em soluções de monoetanolamina (MEA). Através de simulação por computador, é calculado o número de estágios de uma coluna de absorção, em casos distintos de condições operacionais, sendo também discutidos os parâmetros envolvidos no processo.

Além de dados da literatura, tal simulação é também baseada em dados industriais típicos de uma coluna com características semelhantes a estudada. Embora possível, não se deseja realizar uma comparação pura e simples entre as colunas, até porque para isto é necessário um certo cuidado, no que diz respeito à validade das condições operacionais e dos valores dos parâmetros empregados no cálculo. Porém, a metodologia empregada pode ser utilizada numa abordagem inicial de projeto, permitindo um melhor entendimento em relação aos procedimentos de projeto empregados industrialmente, os quais, em termos da metodologia empregada, são normalmente "caixas-pretas".

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

No presente capítulo é apresentada uma revisão dos diversos métodos de análise e projeto de absorvedores com reação química.

A idéia, nesta revisão, não é a de apresentar todos os artigos publicados sobre o assunto, mas realizar uma mostra da gama de procedimentos existentes, fornecendo uma visão geral do que existe na literatura.

A apresentação desses procedimentos está didaticamente dividida em vários tipos, de acordo com a abordagem utilizada em cada método.

2.2. Métodos de Otimização

Umeda (1969) define uma "função objetivo", relacionada com o custo de produção, incluindo matéria-prima, utilidades e os custos fixos, sendo que estes últimos são baseados nos custos de fabricação e instalação. Sob restrições de igualdade (balanços de massa e energia) e de desigualdades (para satisfazer determinadas condições para as variáveis de projeto, como por exemplo, que o refluxo na coluna de desabsorção, R , seja maior do que o seu valor mínimo, R_{\min}), deseja-se a minimização da função objetivo. Aplica-se então o método para um sistema com as colunas de absorção e desabsorção, no qual há refluxo de absorvente e recuperação de calor.

Apresenta-se um exemplo numérico, variando-se as condições iniciais. São feitas considerações a respeito dos efeitos de diversos parâmetros sobre os resultados e sobre a convergência: configuração inicial, fator de expansão, critério de parada, etc.. Através de gráficos, é possível a visualização de como as variáveis independentes e a função objetivo convergem para os valores ótimos, em função do número de iterações.

O método requer várias tentativas, pela variação das condições iniciais, para se ter certeza que o resultado é um mínimo global e não localizado. Este fato não é

considerado pelo autor como restritivo à aplicabilidade do método no projeto ótimo de sistemas de processo.

No entanto, as restrições de igualdade, bem como as equações referentes ao dimensionamento dos equipamentos (altura do recheio, diâmetro das colunas, número de estágios, área de transferência de calor), estão ainda sujeitas a várias simplificações contidas nestas equações e, quando é o caso, à dificuldade experimental de obtenção de determinados dados.

Hoerner e Crosser (1981) utilizam como modelo para otimização a mesma planta conjugada de absorção e desabsorção do trabalho de Umeda, sendo que aplica-se um algoritmo GGP ("Generalized Geometric Programming"). Comparação direta com os resultados de Umeda (1969) não é possível, devido à alteração de algumas propriedades físicas e ao fato de que as funções de custo estão baseadas em outros dados.

A principal dificuldade do método está na transformação das condições de igualdade em desigualdades na formulação de equações de projeto. O estudo se propõe à verificação da "conveniência, efetividade e precisão da aproximação GGP para o projeto preliminar de processo", segundo os autores. O método não converge para um ótimo a partir de todos os pontos arbitrários de partida e afirma-se que em 60% das tentativas, o mesmo converge para um mínimo local.

2.3. Método computacional

De Leye e Froment (1986) reportam o desenvolvimento de um simulador rigoroso para colunas recheadas e com pratos, permitindo verificar os perfis de concentração e pressão ao longo da coluna. Para o caso de colunas com pratos, levam-se em conta condições não-isotérmicas, através de balanços entálpicos.

Os autores concluem que o modelo rigoroso aumenta consideravelmente a complexidade do problema, bem como o tempo de computação para resolver a simulação, quando se compara com um modelo menos rigoroso para a reação na fase

líquida, produzindo diferenças desprezíveis nos resultados. Quanto ao processo de desabsorção, este não é analisado.

2.4 Escala Industrial

Otero e Russell (1987), a partir do conceito de unidade de circulação de líquido, estabelecem um procedimento sistemático de projeto para sistemas gás-líquido do tipo tanque ("tank-type") contendo líquido de baixa viscosidade e operando em escala industrial. A quantidade de massa transferida na fase líquida é calculada como uma função da vazão de gás, altura de líquido e do parâmetro "bubbling station spacing". Caso as especificações de transferência de massa não tenham sido alcançadas, pode-se alterar este último parâmetro. A partir daí, o projeto técnico pode então ser otimizado através de uma avaliação econômica.

2.5. Método Gráfico

Rousseau e Staton (1988) apresentam um método gráfico (semelhante ao procedimento de McCabe-Thiele, utilizado para destilação) que baseia-se na solução gráfica de balanços de massa e relações de equilíbrio.

Embora desenvolvido para um sistema binário, o método, segundo os autores, "pode ser adaptado para um procedimento de tentativa e erro, similar às técnicas gráficas usadas para analisar processos de absorção física que envolvem misturas multicomponentes".

É apresentado um exemplo de aplicação, considerando a remoção de gás carbônico de uma corrente gasosa através de uma solução de carbonato de potássio à quente.

2.6. Reprodução das Condições Industriais em Menor Escala

O projeto de uma coluna de absorção de um gás, com reação química, requer informações adicionais, além daquelas necessárias quando se tem apenas absorção

física. Fazendo uma crítica aos métodos de projeto disponíveis até então, Tontiwachwuthikul *et alli* (1989) afirmam que "se alguma informação não está disponível, projetos baseados nos primeiros princípios tornam-se impossíveis. Tal informação deve portanto ou ser obtida experimentalmente, o que é usualmente difícil e consome tempo, ou deve-se selecionar procedimentos semi-experimentais. Como uma alternativa às aproximações semi-teóricas, há testes em planta piloto para sistemas de absorção específicos, que também não são totalmente confiáveis, particularmente quando os coeficientes globais de transferência de massa não são constantes para determinadas condições de operação, mesmo para pequenas alturas de coluna".

Os autores apresentam, então, um novo procedimento, denominado "Novel Pilot Plant Technique" (NPPT), que envolve experimentos de laboratório em pequena escala e requer pouco conhecimento do sistema de absorção. Utiliza-se uma pequena coluna para simular a torre em escala industrial, sendo que as condições hidrodinâmicas devem ser as mesmas em ambas as colunas.

Aplica-se a técnica para o sistema CO_2 - NaOH, para o qual é possível calcular a altura da coluna a partir dos primeiros princípios. Comparando os resultados de seis corridas experimentais, vê-se que a diferença entre as alturas real e predita é sempre inferior a 8%.

2.7. Comparação entre Método Computacional e Simulação Diferencial em Laboratório

No trabalho de Linek *et alli* (1990) dois métodos de projeto da coluna de absorção de CO_2 em uma solução de trietanolamina (TEA) a pressões elevadas são comparados com a torre industrial existente.

A altura do recheio é calculada a partir dos primeiros princípios (29,0m) e pelo método de simulação diferencial (23,1m). Este último baseia-se na determinação experimental da taxa local de absorção em uma célula agitada, para várias composições das fases líquida e gasosa, que estão em contato a várias alturas da coluna industrial. A altura real do recheio é 24,5m; vê-se então que a simulação

diferencial em laboratório produz uma estimativa muito boa, enquanto que o método computacional baseado nos primeiros princípios superestima a altura da coluna em 20%.

Segundo os autores, "esta diferença é provavelmente um resultado do fato de que o método computacional não leva em conta que a solução industrial contém não somente TEA mas também 3% em peso de dietanolamina (DEA), mais reativa".

2.8. Modelagem Matemática a partir de dados de Planta Piloto

Escobillana *et alli* (1991) apresentam uma metodologia (somente os modelos matemáticos) que pode ser usada para se desenvolver um modelo de simulação de plantas industriais onde medidas das variáveis operacionais estejam disponíveis. O sistema utilizado é uma planta piloto integrada de absorção / desabsorção para recuperação de CO_2 com soluções aquosas de metiletanolamina. Dois parâmetros são ajustados: a área interfacial efetiva da coluna de absorção e o diâmetro médio equivalente da bolha na coluna de desabsorção. Gráficos dos perfis de concentração e temperatura ao longo da coluna mostram desvios com relação às medidas experimentais e os autores discutem as causas desses desvios, tais como: a distribuição do líquido sobre a superfície do recheio não é perfeita; a consideração de fluxo empistonado ("plug-flow") para as fases líquida e gasosa não devem ser válidas; o comportamento adiabático da coluna, na prática, não ocorre; o calor de absorção e reação combinados influencia fortemente o cálculo do gradiente de temperatura na fase líquida; a reação na fase líquida para a desabsorção de CO_2 de soluções de MEA não deve ser instantânea.

2.9 Conclusão

A partir das descrições acima, vê-se que não há uma uniformidade nas metodologias existentes para o projeto e a análise de colunas de absorção com reação

química. Há métodos exclusivamente experimentais ou teóricos, ou ainda combinações de ambos. Alguns que utilizam ferramentas puramente matemáticas e/ou computacionais, outros gráficos, etc.. Todos apresentando vantagens e desvantagens, mas com a dificuldade comum de obtenção dos dados necessários ao projeto, levando a um maior enfoque dos artigos presentes na literatura no sentido de tentativa de obtenção de tais dados. Nos métodos disponíveis, constata-se também uma certa falta de didatismo na apresentação.

3. ABSORÇÃO DE GASES.
ASPECTOS FUNDAMENTAIS

3. Absorção de Gases. Aspectos fundamentais.

3.1 Introdução

Em processos de absorção industriais, gases são absorvidos em líquidos agitados. O processo de absorção pode ser puramente físico ou vir seguido de reação química, reversível ou não, entre o gás dissolvido e um reagente presente no solvente líquido. A taxa de absorção do gás é determinada parcialmente pelas condições físico-químicas (solubilidade do gás; difusividades do gás dissolvido e do reagente (se existir algum) na solução; cinética da reação) e parcialmente pelas condições hidrodinâmicas do sistema (vazão; geometria do equipamento; viscosidade e densidade do líquido).

A maioria dos processos comerciais de absorção envolve sistemas nos quais o soluto gás reage com o solvente líquido. Em geral, o efeito da reação química é o de aumentar a taxa de absorção, bem como a capacidade do solvente líquido em dissolver o soluto gás, comparado com os sistemas onde a absorção é puramente física.

Um pré-requisito necessário para compreender o processo de absorção acompanhado de reação química é o entendimento dos princípios envolvidos na absorção física de um gás, bem como dos efeitos da reação química sobre o processo de absorção. Uma discussão desses aspectos é apresentada a seguir.

3.2 Absorção física

A absorção física de um gás em um líquido, tem lugar em três etapas:

- 1- difusão do gás na direção da superfície líquida;
- 2- solução no líquido;
- 3- transporte do gás dissolvido da superfície para o seio do líquido, por difusão e correntes turbilhonares.

A taxa média de absorção por unidade de volume de dispersão gás-líquido (R_a), é dada por:

$$R_a = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (3.1)$$

onde k_L é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, na ausência de reação; a é a área interfacial entre gás e líquido, por unidade de volume de dispersão; C_{Ai} é a concentração do gás dissolvido, na interface e C_{AL} é a concentração do gás dissolvido, no seio da fase líquida.

A influência das condições hidrodinâmicas do sistema, sobre o processo de absorção, é representada pelo coeficiente de transferência de massa (k_L) e pela área interfacial (a). Se estes dois parâmetros puderem ser obtidos para uma dada condição hidrodinâmica, a taxa de absorção dos diferentes gases pode ser calculada desde que os dados físico-químicos estejam disponíveis.

3.3 Modelos da transferência de massa através da interface gás-líquido

O projeto de uma coluna de absorção requer modelos que caracterizem a operação do equipamento. As ferramentas do projetista são: os balanços materiais e de energia, as relações de equilíbrio e as equações da taxa de absorção.

Além da cinética química (se houver reação), o estabelecimento de equações da taxa de absorção requer considerações sobre a transferência de massa através da interface gás-líquido e, eventualmente, de transferência de calor.

São vários os modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a transferência de massa através de uma interface gás-líquido. Os mais conhecidos, e mais simples, são a Teoria do Filme, a Teoria da Penetração, e a Teoria do Rejuvenescimento da Superfície. Cada um destes modelos é baseado em uma hipótese distinta sobre o comportamento do líquido próximo da interface gás-líquido.

Toda resistência à transferência de massa é concentrada neste filme líquido. Na interface, não há resistência. Em pontos além do filme, a turbulência na fase líquida é suficiente para eliminar gradientes de concentração. Deste modo, a concentração a uma profundidade δ da interface é igual à concentração no seio da fase líquida, para todas as espécies.

No filme estagnado a concentração do soluto gás cai rapidamente de C_{Ai} na interface, para C_{AL} no seio da fase líquida (Figura 3), de modo que o transporte global é atribuído à difusão molecular no filme.

Considera-se também que o filme é tão fino que a difusão em estado estacionário é imediatamente estabelecida através do mesmo.

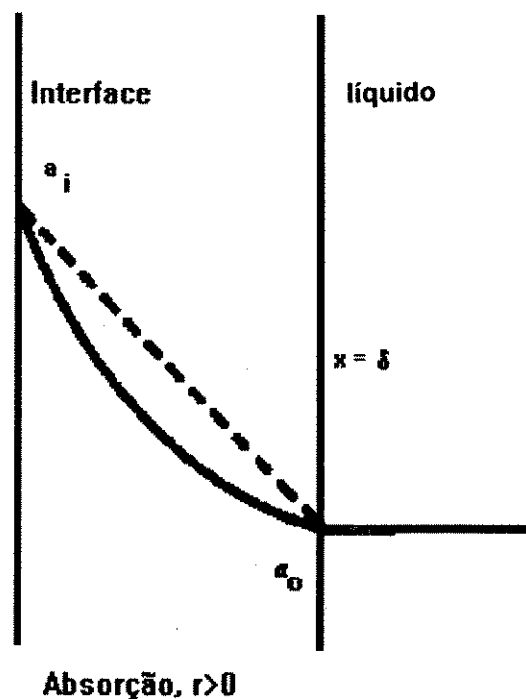


Figura 3. Perfil de concentração para absorção química. Teoria do Filme³.

Para um processo de difusão, unidirecional, em estado estacionário, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (3.2)$$

As condições de contorno para a equação (3.2) são:

$$\begin{aligned} 1. \quad x = 0; \quad C_A &= C_{Ai} \\ 2. \quad x = \delta; \quad C_A &= C_{AL} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Deste modo, a taxa média de absorção por unidade de área da interface gás-líquido, R , é dada por:

$$R = (C_{Ai} - C_{AL}) (D_A / \delta) \quad (3.4)$$

$$\text{de modo que:} \quad k_L = (D_A / \delta), \quad (3.5)$$

onde D_A é a difusividade do gás na fase líquida e δ é a espessura do filme líquido.

A espessura do filme (δ), que representa a hidrodinâmica do sistema gás-líquido, depende da geometria, propriedades físicas e de como se dá a agitação do líquido. Grande turbulência faz diminuir o valor de δ e conseqüentemente aumenta o coeficiente de transferência de massa. Variações na temperatura, por exemplo, irão influenciar o coeficiente de transferência de massa duas vezes. Primeiro, aumentando o coeficiente D , e segundo, por diminuir a viscosidade, diminuindo δ .

Embora a Teoria do Filme não seja muito realística, tem a vantagem da simplicidade. Predições baseadas neste modelo, especialmente quando da ocorrência de reação química, são geralmente semelhantes às aquelas baseadas em modelos mais sofisticados.

3.3.2 Teoria da Penetração

Higbie (1935) observou que em absorvedores industriais o tempo durante o qual a superfície líquida fica exposta ao gás é muito pequeno para que o estado estacionário seja estabelecido.

Na Teoria da Penetração, a superfície líquida é constituída por um "mosaico" de elementos com diferentes "idades" na superfície. Pequenos elementos do líquido movimentam-se continuamente do seio da fase líquida para a interface, onde são expostos ao gás pelo mesmo intervalo de tempo t^* . Posteriormente, os elementos retornam ao seio da fase líquida onde se misturam, sendo substituídos por outros elementos, vindos do seio do líquido através de turbulência ou devido a características de fluxo do equipamento.

Considera-se que todos os elementos que alcançam a superfície líquida são expostos ao gás pelo mesmo intervalo de tempo t^* , durante o qual absorvem a mesma quantidade de gás por unidade de superfície, como no caso de um líquido estagnado de profundidade infinita.

Finalmente, assume-se que a "profundidade de penetração", depois de um tempo de exposição t^* , é muito menor do que a profundidade do próprio elemento. A equação diferencial para o processo de difusão transiente dentro de cada elemento, bem como as condições de contorno são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

Condições de contorno:

1. $t = 0$; $C_A = C_{AL}$
 2. $x = 0$; $C_A = C_{Ai}$
 3. $x \rightarrow \infty$; $C_A \rightarrow C_{AL}$
- (3.7)

A taxa média de absorção (R) durante o tempo de exposição t^* de um elemento, é dada por:

$$R_m = (1/t^*) \int R dt \quad (3.8)$$

onde R é a taxa de absorção instantânea em um elemento, a qual é obtida integrando-se a equação diferencial (3.6) e aplicando-se as condições de contorno (3.7), proporcionando:

$$R = -D_A (\partial C_A / \partial x) = (C_{Ai} - C_{AL}) \sqrt{(D_A / \pi t)} \quad (3.9)$$

A partir daí, integrando-se a equação (3.8), tem-se que a taxa média de absorção é:

$$R_m = (C_{Ai} - C_{AL}) 2 \sqrt{(D_A / \pi t^*)} \quad (3.10)$$

Sendo:

$$k_L = 2 \sqrt{(D_A / \pi t^*)} \quad (3.11)$$

3.3.3 Teoria da Renovação da Superfície

No modelo da Teoria da Penetração, o aspecto de que todos os elementos da superfície ficam neste lugar por um certo intervalo de tempo não satisfaz inteiramente todos os casos.

Na Teoria da Renovação da Superfície, a interface é tomada como sendo formada por uma variedade de elementos, cada um dos quais são trazidos para a superfície em algum tempo t antes do instante de observação.

Há uma função de distribuição que descreve os elementos da superfície, definida pela condição de que há uma fração da área da interface formada por elementos com "idade" compreendida entre t e $t + dt$.

Estes modelos são essencialmente não-estacionários, ao contrário do modelo da "teoria do filme". Na realidade, o modelo da "teoria da penetração" é um caso especial do modelo da "renovação da superfície".

A literatura sobre os modelos de transferência é bastante ampla e uma discussão mais extensiva pode ser encontrada em diversos livros-texto (Sherwood, Pigford e Wilke, 1952; Astarita, 1967; Danckwerts, 1970; Astarita *et alli*, 1983; e outros).

O modelo de Danckwerts (1951) é uma versão da Teoria da Penetração na qual partes da interface são substituídas de tempos em tempos por turbilhões vindos do seio do líquido.

Considera-se que a probabilidade de um elemento de superfície ser substituído por outro vindo do seio do líquido é independente de sua "idade" na superfície.

A taxa média de absorção é dada por:

$$R_m = \int R \psi(t) dt \quad (3.12)$$

onde R é a taxa instantânea de absorção (equação 3.9); $\psi(t)$ é uma distribuição de "idades" da superfície na qual a fração da superfície que num dado instante é exposta ao gás por tempos entre t e $(t + dt)$ é $\psi(t) dt$.

Portanto, $\psi(t) dt = s \frac{dt}{t}$ onde s é a fração da área da superfície a qual é substituída por líquido "novo" por unidade de tempo.

Assim,

$$R = s (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{(D_A / \pi)} \int (e^{-t/\tau}) dt \quad (3.13)$$

$$R = (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{D_A s} \quad (3.14)$$

Sendo

$$k_L = \sqrt{D_A s} \quad (3.15)$$

Os parâmetros δ , t^* e s nas três teorias representam a influência das condições hidrodinâmicas do sistema no coeficiente de transferência de massa (k_L).

A Teoria do Filme diz que k_L é proporcional à difusividade do gás no líquido mas tanto a Teoria da Penetração como a da Renovação da Superfície dizem que k_L é proporcional à raiz quadrada de D_A , que em geral está de acordo com observação experimental.

Embora as três teorias apresentem diferentes modelos físicos e matemáticos do processo de absorção, cada uma das predições das taxas de absorção não são necessariamente diferentes. O objetivo de se desenvolver estes modelos teóricos de transferência de massa era o de que eles facilitassem o projeto do equipamento de transferência de massa.

Entretanto, desde que valores da espessura do filme (δ) e da taxa de renovação da superfície (s) não são facilmente medidos, e o tempo de exposição t^* é conhecido somente em casos especiais simplificados, as três teorias não predizem adequadamente os coeficientes de transferência de massa.

A Teoria do Filme é, todavia, muito útil para analisar a situação quando fatores complicadores adicionais tal como uma reação química, está presente. Além do mais, quando a resistência à transferência é dividida entre os lados gás e líquido da interface, é comum utilizar uma versão da Teoria dos dois Filmes de Whitman, de modo que resistências em separado possam ser somadas.

As Teorias da Penetração e da Renovação da Superfície são de grande valor quando a resistência está concentrada em uma das fases.

3.4 Absorção com Reação Química

Muitos pesquisadores têm voltado sua atenção para o entendimento do fenômeno de transferência de massa seguido de reação química, que ocorre na fase líquida de um processo de tratamento de gases.

A absorção de um gás em um líquido, seguida de reação química, tem lugar de acordo com os seguintes passos:

1. Difusão do gás solúvel do seio da fase gasosa para a interface, onde se considera que o equilíbrio físico é imediatamente estabelecido;
2. Difusão, do gás dissolvido, da interface para o seio do líquido; difusão do reagente líquido do seio do líquido para a interface;
3. Reação química dentro da fase líquida.
4. Difusão dos produtos da reação, dentro da fase líquida.

Em geral, o efeito da reação na fase líquida é o de aumentar a taxa de absorção sobre aquela que seria observada com absorção física somente. Isto ocorre, primeiro porque a destruição do gás absorvido pela reação dentro do líquido reduz a pressão parcial de equilíbrio do gás, aumentando a diferença de concentração entre aquela no seio da fase gasosa e na interface. Segundo, porque o coeficiente de transferência de massa na fase líquida é aumentado pela presença da reação, desde que a distância que o soluto gás deve difundir no líquido é reduzida.

O conceito básico da teoria de transferência de massa seguida de reação química está na caracterização de tempos distintos para a ocorrência dos dois fenômenos. Estes tempos são o tempo de difusão (t_D) e o tempo de reação (t_R). O tempo de difusão t_D é igual a (D_A / k_L^2) , sendo k_L^2 o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (sem a presença de reação química), e D_A a difusividade do gás dissolvido, na fase líquida. O tempo de reação t_R é, para uma reação de pseudo-1ª ordem, o inverso da constante cinética aparente (k_1), podendo também ser definido por equações cinéticas mais gerais.

A relação adimensional entre estes tempos, simbolizada por Φ , é uma medida das taxas relativas de difusão e reação:

$$\Phi = (t_D / t_R) = [(\sqrt{D_A k_1}) / k_L] \quad (3.16)$$

A razão entre a taxa de transferência de massa com reação química e a taxa que seria obtida com a mesma força motriz, na ausência de reação, é chamada de "fator de intensificação" ("rate enhancement factor"), I . O tipo de reação irá influenciar na dependência funcional da taxa de absorção em relação aos fatores hidrodinâmicos e físico-químicos.

Quando $\Phi \ll 1$, a reação é bastante lenta, não apresentando influência significativa sobre a taxa global de absorção. Neste caso, de acordo com a Teoria da Penetração, o tempo durante o qual os elementos da superfície líquida são expostos ao gás é muito menor do que o tempo requerido para que a reação ocorra apreciavelmente dentro da fase líquida. Portanto, toda a reação irá ocorrer no seio do líquido e a quantidade de gás que é consumida pela reação na superfície é

desprezível. Neste caso, a concentração do reagente é praticamente constante através da fase líquida durante o tempo de exposição e, na prática, pode-se considerar que a reação não ocorre na camada superficial. Esta situação é geralmente referida como o “regime lento de reação”.

A taxa de absorção é portanto determinada principalmente pela difusão do gás dissolvido dentro dos elementos líquidos como no caso dos processos de absorção física.

Quando $\Phi \gg 1$, tem lugar uma interação mais direta entre o fenômeno de transferência de massa e a reação química. No caso de a reação ser extremamente rápida o gás irá difundir-se somente numa pequena distância dentro do líquido antes da reação ocorrer. De acordo com a Teoria do Filme, um “plano de reação” é estabelecido abaixo da superfície, no qual as concentrações de gás dissolvido e do reagente na fase líquida são ambas iguais a zero. A zona da interface ao “plano de reação” contém gás dissolvido (com sua concentração variando de C_{Ai} , na interface, para zero no plano); a zona além do plano somente contém o reagente líquido cuja concentração aumenta de zero para sua concentração no seio da fase líquida C_{Bo} .

3.4.1 Condições na Interface. Regimes de Reação

De um modo geral, são as condições na interface gás-líquido que ditam os parâmetros de transporte a serem considerados na análise de um processo de absorção. De acordo com Levenspiel (1972), podem ocorrer oito regimes distintos de reação.

A Figura 4 [Charpentier (1986)], na próxima página, ilustra, de forma esquemática, os perfis de concentração para o soluto gás A e para o reagente B dissolvido na fase líquida. Os perfis são considerados em cada lado da interface, inicialmente no seio das fases, onde a pressão parcial (p_A) e as concentrações $C_A = C_{AL}$ e $C_B = C_{Bo}$ são uniformes. Posteriormente, tomam-se os perfis nos filmes laminares situados próximos à interface, onde as resistências à transferência de massa

Regime	Perfis de Concentração na Interface	Equações da Taxa	
Instantâneo		$\phi = \frac{\frac{P}{H} + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_B^b}{Z}}{\frac{1}{K_\ell} + \frac{1}{HK_g}}$	A
Instantâneo e na superfície		$\phi = K_g P$	B
Rápido		$\phi = \frac{P}{\frac{1}{K_g} + \frac{H}{EK_\ell}}$	C
Rápido com reação de pseudo 1ª ou de m-ésima ordem		$\phi = \frac{P}{\frac{1}{K_g} + \frac{H}{\sqrt{D_A K_2 C_B^b}}}$	D
Intermediário		Não há equação simples desenvolvida	E
Intermediário		Não há equação simples desenvolvida	F
Processo difusional lento		$\phi = \frac{P}{\frac{1}{K_g} + \frac{H}{K_\ell} + \frac{H_A}{\beta K_2 C_B^b}}$	G
Processo químico muito lento no seio do líquido		$R_A \approx K_2 C_A^* C_B^b \beta$	H

Figura 4. Perfis de concentração na interface para 8 regimes distintos de transferência de massa com reação química⁹

estão localizadas. As equações da taxa específica de absorção por unidade de área interfacial, R_a , mostram que para reações instantâneas (regimes A e B) ou para reações rápidas (regimes C e D), a reação química ocorre somente no filme líquido. A concentração de A no seio do líquido é praticamente zero.

Para regimes como estes, nos quais se inclui a absorção de gases ácidos, o acúmulo ("holdup") de líquido não é importante. A taxa global de absorção (equação abaixo) aumenta se a área interfacial a e os coeficientes de transferência de massa k_L e k_G aumentarem.

$$R_a = k_G a P(y_A^* - y_A) = k_G a (p_A - p_{Ai}) = E k_L a (C_A^* - C_{AL}) \quad (3.17)$$

Este regime é denominado regime cinético físico. O uso de uma coluna recheada, coluna de pratos ou um "scrubber" venturi seria adequado para sistemas operando neste regime.

Por outro lado, para processos químicos muito lentos no seio do líquido (regime H), essencialmente nenhuma reação ocorre no filme. A transferência de massa tem o papel de deixar a concentração do componente A, no seio, próxima do valor de saturação ($C_{AL} = C_A^*$). Para este regime, freqüentemente encontrado em processos de oxidação, hidrogenação, cloração em uma fase orgânica e em alguns processos de fermentação, o uso de um valor de área interfacial suficiente é necessário, mas um alto valor para o acúmulo de líquido é mais importante.

Para regimes intermediários (E, F e G), onde a reação pode ocorrer mais ou menos rapidamente, tanto no filme quanto no seio do líquido, a influência das taxas química e física sobre a taxa global de absorção são comparáveis.

Portanto, tanto os parâmetros interfaciais quanto os hidrodinâmicos devem ser relevantes. O uso de um tanque mecanicamente agitado, reatores de ejeção ou colunas de pratos seriam adequados, dependendo do tipo de reação química encontrado.

3.4.2 O Número de Hatta

A aplicação da Teoria do Filme leva a definição de um parâmetro que relaciona a conversão máxima possível no filme líquido e a difusão máxima através do mesmo filme.

Este parâmetro é denominado número de Hatta (Ha) e é utilizado como indicação para o regime em que a reação ocorre, se lento, intermediário ou rápido.

$$Ha = \frac{K_2 C_A^* C_B \delta_L}{D_A (C_A / \delta_L)} = \frac{K_2 C_B \delta_L^2}{D_A} = \frac{D_A K_2 C_B}{k_L} \quad (3.18)$$

Se $(Ha)^2 \gg 1$, toda a reação ocorre no filme; se $(Ha)^2 \ll 1$, muito da reação acontece além do filme e a taxa é controlada pelo volume líquido. Portanto, o número de Hatta é o critério para se dizer se a reação ocorre completamente no seio do líquido, necessitando-se de um grande volume, ou completamente na camada de interface, necessitando-se de equipamentos de contato que criem grande área interfacial. Ou ainda em ambas as regiões, necessitando tanto de um grande volume de líquido, como de uma grande área interfacial. Enfim, o número de Hatta é um parâmetro que define o tipo de reação, bem como o regime em que a mesma está ocorrendo.

A Figura 5 [Charpentier (1986)] mostra o perfil de concentração para a transferência de massa com reação química, de acordo com a teoria do filme, para o caso de reação rápida no seio do líquido. Para tais reações, a taxa de absorção é diretamente proporcional à área interfacial.

Van Krevelen e Hoftijzer, citados em Charpentier (1986), computaram um conjunto aproximado de soluções para as equações que governam o fenômeno, indicando que o fator de intensificação (E) pode ser expresso como uma função do número de Hatta (Ha) e do parâmetro de difusão e concentração (Z_D). A Figura 6 [Charpentier (1986)] mostra, em detalhe, a relação entre estes parâmetros.

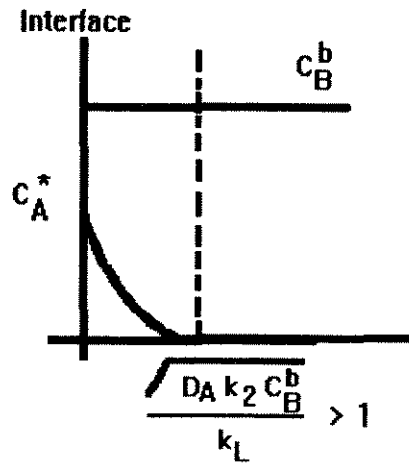


Figura 5. Perfil de concentração para reação rápida¹⁰.

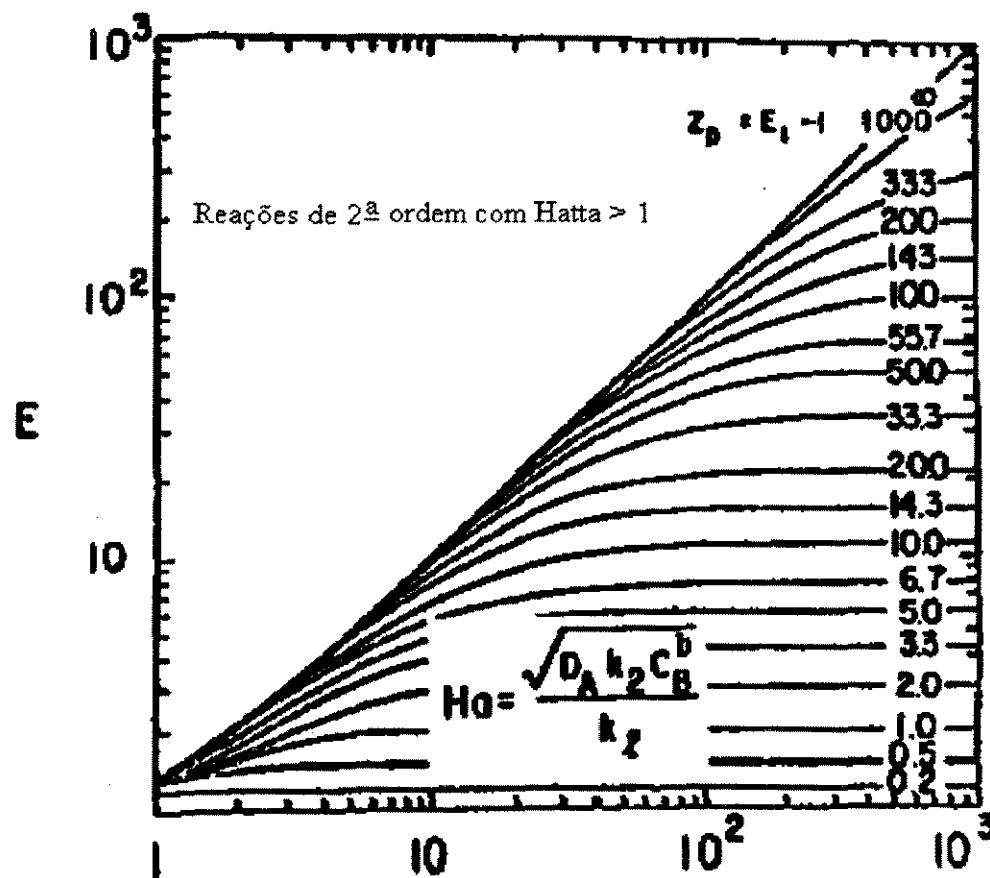


Figura 6. Relação entre o Número de Hatta e o Fator de Intensificação¹⁰.

3.5. Absorção de dióxido de carbono. Regime de Reação

As reações nas quais o dióxido de carbono está presente, particularmente em soluções alcalinas, não chegam a ser instantâneas. O fato de o CO_2 ser um ácido de Lewis, que necessita ser hidratado antes de reagir com uma base, faz com que a transferência de massa ocorra no regime rápido de reação.

Uma característica importante do regime rápido de reação é que a taxa de transferência de massa independe da taxa de mistura da fase líquida, ou seja, a taxa de transferência de massa é independente do tempo de difusão.

Por exemplo, se numa unidade de laboratório com área interfacial conhecida, as taxas de transferência de massa para um sistema onde se dá o regime rápido de reação são medidas, torna-se possível calcular os valores de k_L . Se, então, as taxas de transferência de massa globais são medidas para o mesmo sistema, numa unidade de área interfacial desconhecida, esta última pode ser calculada, pois o valor de k_L será o mesmo em ambas as unidades de laboratório.

A possibilidade de se fazer medidas de áreas interfaciais é bastante útil, mas produz também alguns problemas. Como cita Astarita *et alli* (1983) "o fato de que áreas interfaciais podem ser medidas implica que elas também precisam ser medidas", especialmente no caso em que ocorre transferência de massa não somente em um solvente físico, e sim em um solvente químico.

No regime rápido de reação, o fator de intensificação ("enhancement factor") depende da relação entre os tempos de difusão e reação e, portanto, o valor de k_L precisa ser conhecido para o projeto do equipamento. O único modo de calcular k_L a partir de valores conhecidos de $k_L a$ é medir a independentemente.

3.6 Reação do dióxido de carbono com a monoetanolamina

A química da reação do CO_2 com a MEA ainda não pode ser considerada como perfeitamente entendida, dada a sua complexidade.

A reação do dióxido de carbono com amônia ou aminas primárias e secundárias produz o sal de amina do ácido carbâmico. As aminas terciárias, por não possuírem átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, não formam carbamatos, e sim bicarbonatos.

Deste modo, temos que:



A reação é de segunda ordem, sendo sua taxa dada por:

$$r = K_{\text{Am}} \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{CO}_2] \quad (3.20)$$

onde K_{Am} é a constante da taxa de 2ª ordem para a amina (litro/gmol.s) e $[\text{Am}]$ é a concentração da amina (gmol / litro).

Além de outros autores, Astarita (1967; 1983) e colaboradores têm voltado sua atenção para o entendimento do comportamento do sistema CO_2 / MEA. Tem-se um modelo que reflete o fato de o CO_2 poder estar combinado de três diferentes maneiras, ou seja, como íon carbamato, carbonato ou bicarbonato. Deseja-se resolver o problema termodinâmico de se obter a composição da fase líquida no equilíbrio, bem como a pressão parcial de equilíbrio do componente a ser eliminado da fase gasosa, no caso, o CO_2 .

A solução deste problema está exatamente no entendimento da "divisão" do CO_2 quimicamente combinado entre as três formas de íons citadas acima.

A relativa importância das reações depende das suas constantes da taxa e das concentrações dos grupos RNH_2 e OH^- , que dependem da concentração total da amina e da razão de carbonatação, $rc = (\text{mol de } \text{CO}_2 / \text{mol de MEA})$ [Astarita *et alli* (1963), (1964)]. Quando $rc < 0,5$, ocorre absorção com reação química rápida de segunda ordem, produzindo o íon carbamato. Já quando $rc > 0,5$, ocorre absorção química lenta de pseudo-primeira ordem. Outros autores mostram que, neste último caso, o que ocorre é a formação de bicarbonato, através da reversão do carbamato a amina livre e CO_2 , seguindo-se uma reação do CO_2 com íons hidroxila. Astarita *et alli* (1964) confirmaram através de experimentos o mecanismo proposto. Obviamente, a transição

entre estas duas regiões de razão de carbonatação não é abrupta, mas a solução aproximada pode ser utilizada para a obtenção das concentrações dos componentes não-voláteis presentes no sistema; para as outras concentrações em que a solução aproximada não é adequada, pode-se utilizar as condições de equilíbrio apropriadas. Com isso, é possível obter as pressões parciais de equilíbrio para o CO_2 , nas duas regiões consideradas.

Ainda segundo Astarita *et alli* (1963), um parâmetro importante para o estudo da reação é a estabilidade do carbamato, como medida pelo valor da constante termodinâmica K_2 . Valores de K_2 para três diferentes aminoálcoois são apresentados na Figura 7 [Astarita *et alli* (1963)].

Define-se P como este parâmetro de estabilidade do carbamato, que pode variar desde 1 (carbamato extremamente estável) até ∞ (carbamato extremamente instável).

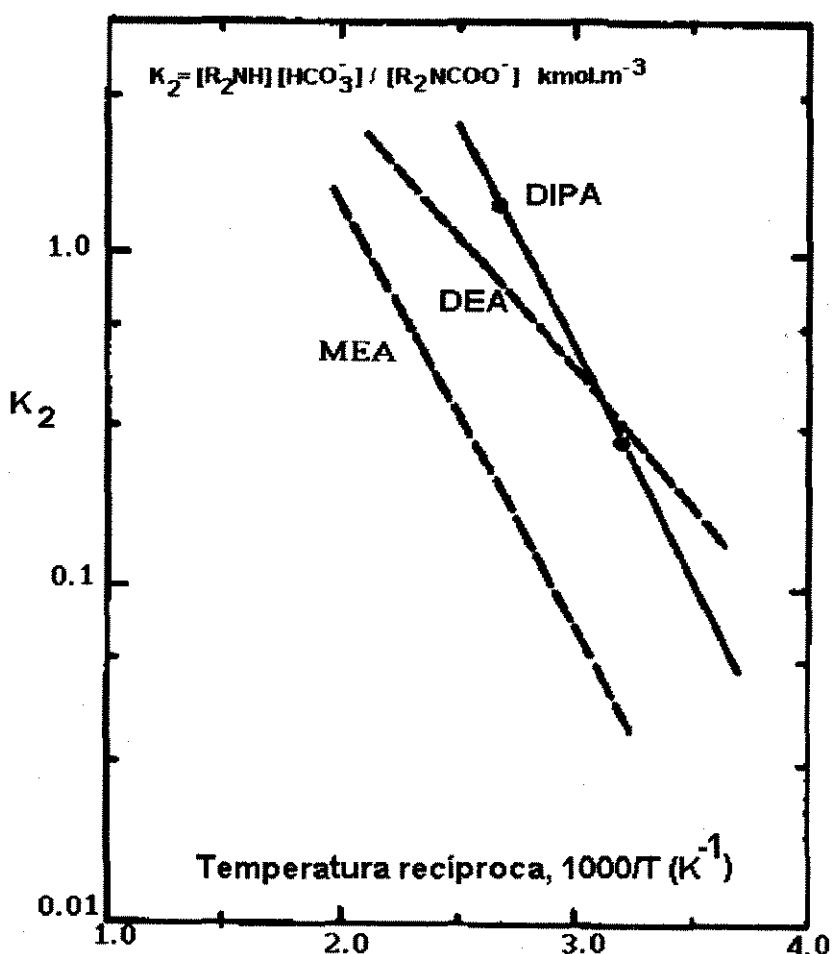


Figura 7. Constantes de instabilidade do carbamato para soluções de aminoálcoois³

Assim, podemos afirmar que, para as monoaminas, quando $rc < 0,5$ a concentração do carbamato tende a aumentar com o aumento de rc , enquanto que quando $rc > 0,5$, ela decresce com o aumento de rc . Quando $P \rightarrow 1$, e a monoetanolamina é um bom exemplo, a formação do carbamato em $rc < 0,5$, e a reversão para bicarbonato em $rc > 0,5$ são as únicas reações principais a serem levadas em conta.

Normalmente, o que ocorre é que nas colunas de absorção presentes na indústria, o tempo de residência do líquido é provavelmente insuficiente para que ocorra a reação de hidrólise do carbamato, que é lenta, o que implica em a solução chegar ao equilíbrio somente com relação à reação rápida de formação do carbamato.

No caso de se desejar trabalhar com razões de carbonatação mais altas - o que aumentaria a capacidade da solução em absorver dióxido de carbono, levando a uma maior taxa de reação -, pode-se pensar em se fazer a catalisação da reação secundária de reversão do carbamato, aumentando então sua velocidade. Entretanto, há que se levar em conta também o aumento da corrosividade em soluções com razões de carbonatação elevadas. Recentemente, o uso de inibidores de corrosão tem facilitado o uso de concentrações mais altas da solução de MEA, bem como a operação dos absorvedores a razões de carbonatação mais altas.

Em termos da pressão de vapor de CO_2 para baixas temperaturas e baixos valores de rc , aquela é extremamente baixa. Portanto, com soluções de MEA, é possível se fazer com que o teor residual de CO_2 no gás a ser tratado se torne bem baixo, o que vem atender as especificações rígidas encontradas em determinados processos.

4. MODELAGEM DO PROCESSO DE ABSORÇÃO.

4. Modelagem do Processo de Absorção

4.1. Introdução

No presente capítulo, é apresentada a modelagem matemática utilizada na elaboração do programa para cálculo do número de estágios da coluna de absorção de dióxido de carbono em soluções de monoetanolamina. A seguir, é discutida a termodinâmica envolvida neste processo, além de serem apresentados os principais dados físico-químicos necessários ao projeto.

4.2. Modelagem Matemática

4.2.1. Equações

Considere a coluna de pratos perfurados, esquematizada na Figura 8, com a finalidade de realizar a absorção de CO_2 em soluções de monoetanolamina (MEA).

Os fluxos do gás e do líquido na coluna são mostrados na Figura 9. A corrente gasosa a ser tratada é alimentada no fundo da coluna a uma vazão de F_0 moles/h, sendo $(y_{\text{CO}_2})_0$ a fração molar do componente gasoso a ser absorvido (CO_2), nesta corrente. A vazão do gás saindo no topo da coluna é F_1 e a fração molar de CO_2 é $(y_{\text{CO}_2})_1$. O solvente líquido é alimentado no topo da coluna a uma vazão de L'_0 moles/h, sendo $(x_{\text{MEA}})_0$ a fração molar de MEA no solvente. A vazão de solvente saindo no fundo da coluna é L'_N e a fração molar de MEA nesta corrente é $(x_{\text{MEA}})_N$.

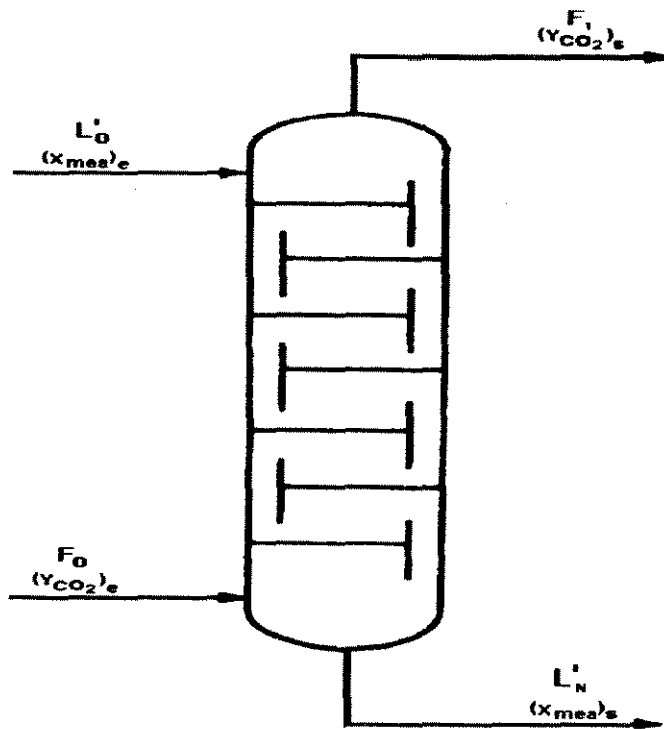


Figura 8. Coluna de absorção de CO₂ em MEA

Considerando-se o esquema do prato j , mostrado na Figura 9 e efetuando-se um balanço material para este prato, tem-se que:

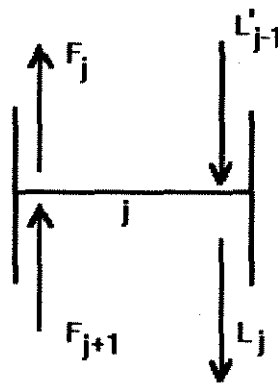


Figura 9. Esquema de um prato da coluna de absorção.

$$F_{j+1} \cdot y_{j+1} - F_j \cdot y_j = \frac{r}{a_{MEA}} \cdot [x_{MEA, j-1} \cdot L'_{j-1} - x_{MEA, j} \cdot L'_j] +$$

$$+ [x_{CO_2, j-1} \cdot L'_{j-1} - x_{CO_2, j} \cdot L'_j] \quad (4.1)$$

onde r é a equação cinética dada a seguir e a_{MEA} é o coeficiente estequiométrico da reação.

A temperatura em um prato é determinada a partir de um balanço entálpico sobre o prato:

$$T_k = \frac{T_{j-1} \cdot L_{j-1} \cdot x_{MEA, j-1} \cdot cp_{MEA} + Q_{abs} + Q_R + Q_C}{F_j \cdot y_{CO_2, j} \cdot cp_{CO_2}} \quad (4.2)$$

onde C_p é o calor específico do componente, em $\text{kJ} / \text{kmol.K}$; Q_{abs} é o calor de absorção do CO_2 , Q_R é o calor de reação no prato k e Q_C é o calor de condensação, todos em kJ / h .

A Figura 10 mostra, esquematicamente, o contato gás-líquido em um prato j da coluna. As fases gasosa e líquida escoam em fluxo cruzado em cada prato perfurado, formando uma dispersão gás-líquido de altura h_F .

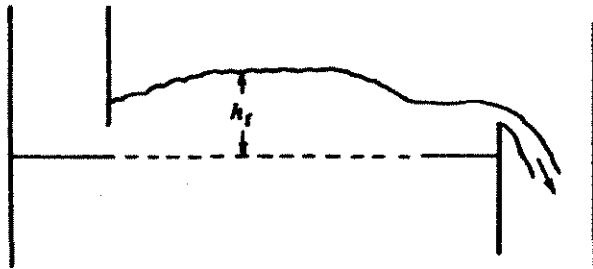


Figura 10. Dispersão gás-líquido de altura h_F , num prato j ³⁷.

Como foi dito anteriormente, a absorção de CO_2 em soluções de MEA é acompanhada pela seguinte reação global:



sendo a equação cinética dada por:

$$r = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{RNH}_2} \quad (4.3)$$

Considerando-se que a fração molar do dióxido de carbono, no solvente líquido, é nula, ou seja, $x_{\text{CO}_2, j} = 0$, e substituindo-se a expressão da taxa de reação (equação 4.3) na equação (4.1), obtém-se que a fração molar de monoetanolamina, sobre o prato j , é:

$$x_{\text{MEA}, j} = \frac{1}{L'_j \cdot k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{MEA}}} \left[(x_{\text{MEA}} \cdot L')_{j-1} - [(F \cdot y)_{j+1} - (F \cdot y)_j] \cdot a_{\text{MEA}} \right] \quad (4.4)$$

onde:

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{CO}_2}}{PM_{\text{CO}_2}} \quad \text{e} \quad C_{\text{MEA}} = \frac{\rho_{\text{MEA}} \cdot x_{\text{MEA}}}{PM_{\text{MEA}}} \quad (4.5)$$

Na modelagem de reatores químicos em geral, procura-se minimizar a diversidade do fenômeno que está ocorrendo naquele reator a um pequeno número de modelos ou tipos básicos de reator. Tal fenômeno é, portanto, usualmente dividido em reação, transferência de massa, calor e momento, sendo, deste modo, a modelagem e o projeto de reatores baseada nas equações que descrevem o fenômeno: a equação da taxa de reação e as equações da continuidade, da energia e de momento.

Dentre elas, a equação da continuidade, na sua forma fundamental, é normalmente muito complexa para ser convenientemente resolvida para as aplicações práticas em projetos de reatores. Uma das dificuldades é descrever o movimento de um fluido, que pode se dar das mais variadas maneiras, como, por exemplo, através do cruzamento de diferentes correntes e da mistura de elementos do fluido com características diferentes que resultam daquele cruzamento. Deste modo, é natural que se procure considerar os casos extremos: primeiro, onde não ocorre nenhuma mistura

das correntes e, segundo, onde a mistura é completa. Estes dois extremos podem ser visualizados com uma adequada aproximação como sendo o reator tubular de fluxo empistonado ("plug flow") e o tanque agitado com fluxo contínuo e completa mistura. De acordo com os conceitos normalmente descritos na literatura, em um reator "plug flow", todos os elementos do fluido movem-se sob correntes paralelas com igual velocidade, fazendo com que a reação leve a um gradiente de concentração na direção de fluxo axial. Para a condição estacionária, a equação da continuidade é uma equação diferencial ordinária com a coordenada axial como variável. No caso de reatores contínuos com completa mistura, um elemento de fluido que entra no sistema é instantaneamente misturado com o conteúdo do reator e o reator opera em um nível uniforme de concentração. No estado estacionário, as equações da continuidade são equações algébricas. Estes tipos de reatores, embora sejam casos idealizados, são casos importantes, já que eles são fáceis de calcular e dão os valores extremos das conversões entre os quais aquelas ocorridas em um reator "real" ocorrerão. Logicamente, o projeto de um reator real, com um nível intermediário de mistura, requer informação sobre esta mistura. Assim, assumiremos, para simplificação - e conforme os modelos de Froment e Bischoff (1990) e Alper (1981) -, algumas hipóteses, quais sejam a de que, na coluna ora considerada, o gás está em regime de fluxo pistonado ("plug-flow"), e que o líquido sobre os pratos encontra-se perfeitamente misturado. Assumindo-se que o fluxo também ocorre unidimensionalmente, a variação da concentração do CO_2 , em cada prato, é dada por:

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{1}{F} (1 - y) (N_{\text{CO}_2} \cdot a \cdot A_{\text{at}}) \quad (4.6)$$

onde z é a coordenada axial da altura da dispersão gás-líquido, variando de zero até a altura h_F .

A equação (4.6) é utilizada para calcular a variação da concentração de CO_2 em cada prato, variando-se a coordenada da altura da dispersão gás-líquido (z) de

zero até h_F , de modo a obter-se a concentração do dióxido de carbono (fração molar, y).

A variação do fluxo total de gás, em cada prato é dada por:

$$\frac{dF}{dz} = -N_{CO_2} \cdot a \cdot A_{at} \quad (4.7)$$

As condições de contorno são as seguintes:

- na superfície do prato, $z = 0$: $y = y_{e,j}$ e $F = F_{e,j}$
- no topo da dispersão gás-líquido, $z = h_F$: $y = y_{s,j}$ e $F = F_{s,j}$ (4.8)

Como a reação entre CO_2 e MEA é uma reação rápida, o fluxo interfacial do CO_2 é dado por:

$$N_{CO_2} = \frac{-y_{CO_2}}{\frac{1}{k_G \cdot (p_t)_j} + \frac{H}{k_L \cdot (p_t)_j} \cdot \frac{\tanh Ha_{CO_2}}{Ha_{CO_2}}} \quad (4.9)$$

A equação acima resulta da solução aproximada obtida por Onda *et al.* (1970) para a resolução das equações de fluxo e lei de Fick (De Leye e Froment, 1986 - II).

Como discutido anteriormente, o número de Hatta (Ha) é um parâmetro que agrupa convenientemente vários fatores que influenciam o regime no qual determinada reação ocorre. Para o caso da reação entre CO_2 e MEA, o número de Hatta deve ser maior do que 1, já que se trata de uma reação muito rápida. De acordo com Danckwerts e Sharma (1966), a expressão simplificada para o número de Hatta é:

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{k \cdot x_r \cdot D_G} \quad (4.10)$$

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{k \cdot x_r \cdot D_G} \quad (4.10)$$

Na equação (4.9), tem-se a constante de Henry, que representa o equilíbrio da mistura gás-líquido. Na literatura, os dados de solubilidade do gás no líquido encontram-se geralmente sob a forma da pressão parcial do gás em função da percentagem em peso ou molar do componente solúvel. Neste trabalho, incluiu-se no programa uma expressão para o cálculo da constante de Henry, para uma temperatura qualquer, conforme os trabalhos de Kent e Eisenberg (1976) e Pitsinigos e Lygeros (1989), adaptando-se para o caso CO₂ / MEA a equação existente para o sistema H₂S / MEA. A equação adaptada é, então:

$$H = \exp \left[22,2819 - \frac{2,48951 \times 10^4}{T} + \frac{0,223996 \times 10^8}{\sqrt{T}} - \frac{0,090918 \times 10^{11}}{T\sqrt{T}} + \frac{0,12601 \times 10^{13}}{\sqrt[4]{T}} \right] \quad (4.11)$$

4.2.2. Considerações de temperatura e pressão

Um outro ponto a considerar no sistema em estudo é a vazão de líquido na coluna. No caso de uma torre de absorção isotérmica, o cálculo da vazão mínima de líquido está baseado somente na termodinâmica do sistema. Através do balanço de massa, tem-se uma relação entre a fração molar do gás e a concentração do líquido. Num diagrama genérico de *y* versus *x* (ver Figura 11 - [Astarita *et al* (1983)] - , sendo *x* a razão de carbonatação, a vazão mínima de líquido corresponde a uma linha de operação que toca a linha de equilíbrio apenas no fundo do absorvedor.

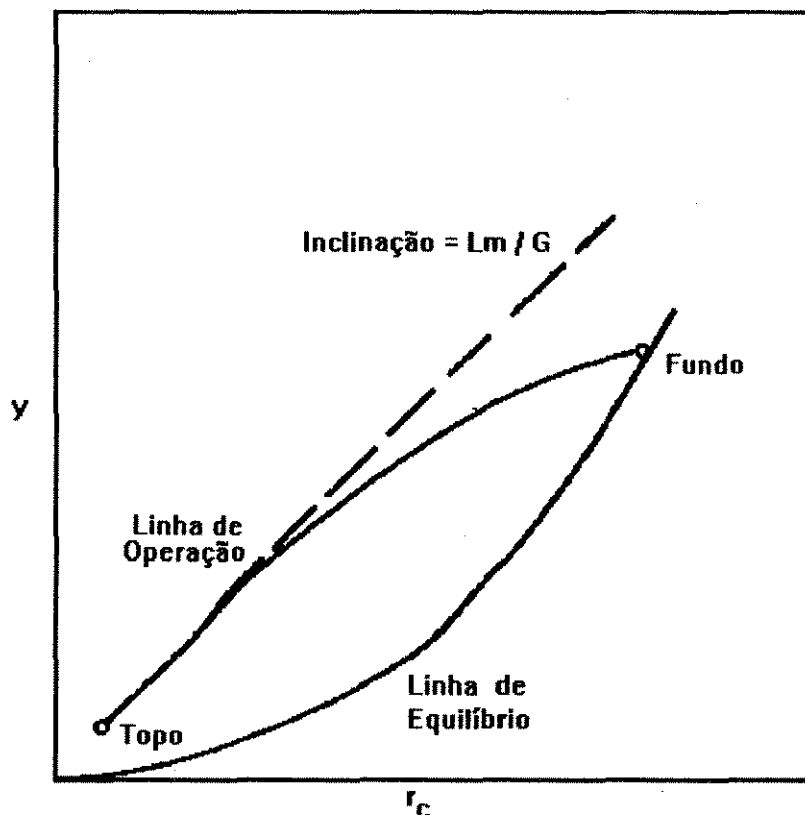


Figura 11. Determinação da vazão mínima de líquido para absorção isotérmica em contra-corrente³.

Assim, o valor de $L_{min.}$ pode ser calculado somente com base no balanço de massa e com o conhecimento do comportamento de equilíbrio do sistema. Entretanto, torres de absorção industriais com reação geralmente tendem a apresentar desvios significativos do comportamento isotérmico. O calor de absorção liberado pelo gás na reação leva a um aumento de temperatura do líquido, que flui a uma taxa de fluxo comparativamente baixa. Deste modo, tal aumento pode ser significativo. Evidentemente, pode ocorrer a compensação deste aumento de temperatura devido à evaporação do solvente e à transferência de calor para a fase gasosa, já que torres industriais podem ser tomadas como sendo essencialmente adiabáticas. Tomando-se a função de equilíbrio como sendo $p_{CO_2} = f(r_c, T)$, sabe-se que esta função pode ter

valores que aumentam com a temperatura. Assim, o cálculo de $L_{\min.}$ que leva em conta apenas a temperatura de entrada do líquido pode subestimar o seu valor. Uma alternativa possível é utilizar a maior temperatura possível do líquido, isto é, aquela que seria obtida caso todo o calor de absorção fosse liberado na fase líquida e nenhum calor fosse transferido de volta para a fase gasosa devido à própria transferência de calor ou à evaporação do solvente. Entretanto, tal cálculo provavelmente levaria a uma superestimativa de $L_{\min.}$, desde que a evaporação do solvente e a transferência de calor para a fase gasosa ocorressem significativamente. Além disso, a temperatura máxima de líquido não necessariamente ocorre no fundo do absorvedor, mas em algum ponto intermediário, por exemplo. Um cálculo de $L_{\min.}$, portanto, que leve em conta o perfil real de temperatura no absorvedor requer uma análise baseada nas taxas de liberação de calor de absorção, transferência de calor para a fase gasosa e de evaporação do solvente. Segundo Astarita *et al.* (1983), tal metodologia de cálculo, para absorvedores não isotérmicos, não está completamente desenvolvida mesmo para solventes físicos. Neste estudo, levou-se em conta o balanço térmico, mesmo que ao se analisar os casos apresentados nos trabalhos de De Leye e Froment (1986 - I,II), percebe-se que as variações entre a temperatura de entrada do líquido e a máxima obtida no fundo da coluna ou em outra região da mesma se situam numa faixa aproximada que vai de 10 até 20°C. Em outras palavras, poder-se-ia optar pelo lado conservativo, utilizando-se uma temperatura bem acima da que seria utilizada na operação do sistema industrial, o que é geralmente feito pelas companhias de projeto. Observando-se o gráfico apresentado por Astarita *et al.* (1983) - Figura 12, vê-se que para soluções de MEA em torno de 2-3 molar, o aumento máximo de temperatura devido ao calor de reação é da ordem de ~ 10°C. Resta saber se este "delta" de temperatura seria suficiente para causar os efeitos discutidos anteriormente.

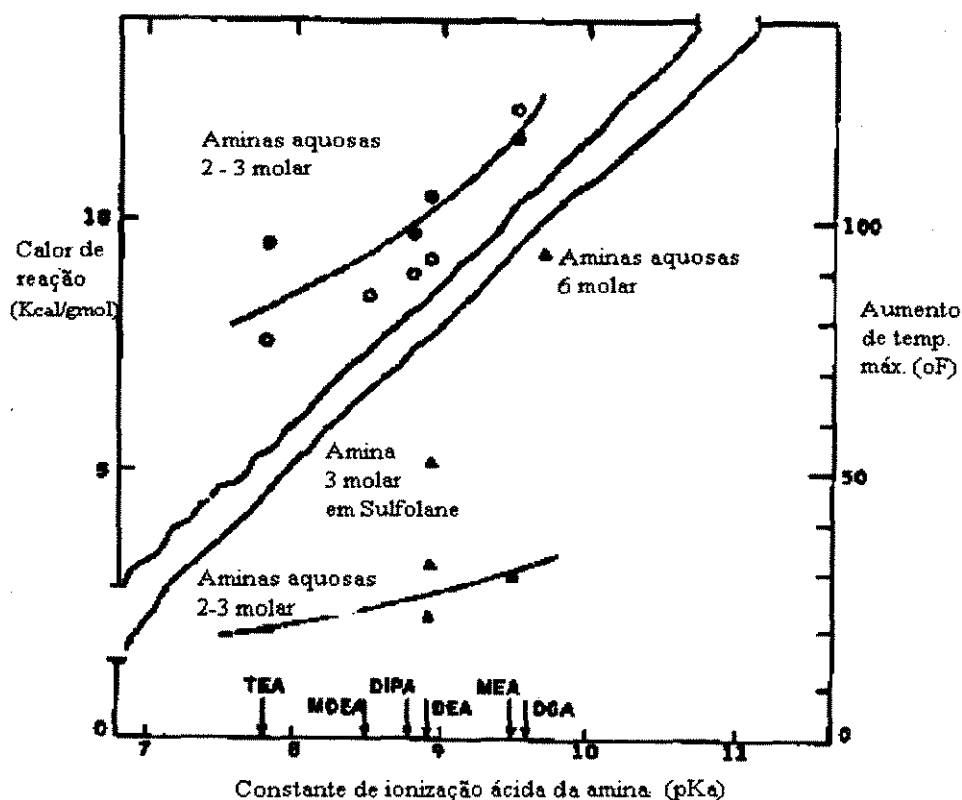


Figura 12. Calores de reação e aumento máximo de temperatura
ao longo da coluna de absorção³.

Quanto à pressão, sabe-se que a queda de pressão no prato de uma coluna depende do tipo de prato (perfurado, "bubble caps", valvulados, etc.). Há correlações na literatura que traduzem as características, inclusive geométricas, dos pratos. No projeto preliminar de uma coluna, ainda não faz parte do escopo de trabalho tratar da parte hidráulica e/ou de detalhes construtivos. De qualquer modo, podemos considerar, sem prejuízo dos resultados, um perfil de pressão constante ao longo da coluna.

4.2.3. Metodologia

O objetivo principal no projeto conceitual de uma coluna absorvedora é calcular o número de pratos necessário para que se alcance uma especificação desejada. Para tanto, há a necessidade de se integrar as equações apresentadas anteriormente, utilizando-se um método numérico. Assim, realiza-se o cálculo prato a prato, a partir do

topo, até que se obtenha o valor da composição de entrada do CO_2 , no fundo da coluna. Tal cálculo é feito através do método de Runge-Kutta de 4ª ordem, utilizando-se o método iterativo Newton-Raphson. Define-se um critério de parada SSQ (ver algoritmo - figura 13) como sendo a relação entre a diferença ($y_{in} - y_{esp}$) e a concentração y_{in} . Este parâmetro SSQ deve ser menor do que o erro E, tomado como 10^{-6} .

4.3. Equilíbrio termodinâmico

4.3.1. Introdução

Assim como o projeto de um absorvedor, por si somente, requer um modelo para caracterizar a operação do equipamento, é também necessário, além do equilíbrio da fase líquida, tratar do equilíbrio termodinâmico relativo ao tratamento da corrente gasosa em tal equipamento, conhecendo-se o equilíbrio global de fases do sistema. Em outras palavras, conhecer o equilíbrio líquido-vapor é uma condição necessária para a seleção e o projeto de um processo químico de tratamento de gases. Deseja-se saber, no caso, qual a pressão parcial do componente volátil que está em equilíbrio com uma dada composição da fase líquida.

A necessidade de se entender o equilíbrio químico no seio da fase líquida se justifica pela determinação da concentração do componente volátil dissolvido no seio da fase líquida que corresponde a uma dada distribuição de concentração dos componentes não-voláteis. De um modo geral, estas concentrações não correspondem àquelas que equilibram as pressões parciais da fase gasosa; a diferença entre elas produz exatamente a força motriz para o processo de absorção ou desabsorção.

Deste modo, na análise de processos de tratamento de gases, mesmo que os dados de equilíbrio líquido-vapor possam ser obtidos experimentalmente - e isto é o que geralmente ocorre, já que estes dados são quase sempre obtidos para quaisquer sistemas que tenham possibilidade de vir a ter finalidade industrial -, ainda é

necessário se dispor de um modelo termodinâmico, que permita interpolação de dados, assim como extrapolação para regiões de baixas pressões parciais onde dados confiáveis são difíceis de serem obtidos (Astarita *et alli* (1963)).

Um modelo termodinâmico deve estar apto a predizer as pressões parciais de equilíbrio p_i^* dos componentes a serem absorvidos como uma função da composição da fase líquida e da temperatura. Seguindo a metodologia proposta por Astarita *et alli* (1964), consideremos o caso de um sistema de tratamento de gases com apenas um componente volátil, sendo A o componente a ser eliminado da corrente gasosa. Todos os outros componentes da corrente são tomados como não-condensáveis e todos os outros componentes na fase líquida como não-voláteis. Mesmo que isto seja, evidentemente, uma simplificação, tal sistema contempla os aspectos mais importantes do problema termodinâmico.

Podemos identificar a composição da fase líquida pela molaridade m (a concentração total do soluto reativo no solvente) e pelo parâmetro denominado fração de saturação, f_A (a fração do soluto reativo que está quimicamente combinada com o componente gasoso a ser absorvido). A variável f_A assume valores no intervalo entre 0 e 1. O produto ($f_A \cdot m$) é, então, a concentração total do componente A quimicamente combinado, na fase líquida. Este produto não é o conteúdo total de A no líquido. Tal componente pode estar presente na forma fisicamente combinada, com concentração a_f . O conteúdo total (a) é, portanto,

$$a = a_f + f_A \cdot m \quad (4.12)$$

A equação acima define a saturação total, $f_{A \text{ tot}}$. Como, na maioria das vezes, $a_f \ll f_A \cdot m$, a distinção entre f_A e $f_{A \text{ tot}}$ não é tão importante. Porém, vale ressaltar que muitas técnicas de análise química dão o valor de $f_{A \text{ tot}}$ e não de f_A .

Seja a reação de A, o componente reativo a ser absorvido, com B_i , as espécies não-voláteis, que devem estar presentes na fase líquida. Conhecida a química do sistema, podemos escrever um conjunto de reações químicas independentes:

$$A + \sum_j v_j \cdot B_j = 0 \quad (4.13)$$

$$\sum_j v_{jk} \cdot B_j = 0, (k = 1, 2, \dots, M) \quad (4.14)$$

Podemos expressar m e $f_A \cdot m$ como uma combinação linear das concentrações B_i 's:

$$m = \sum_j \lambda_j \cdot b_j \quad (4.15)$$

$$f_A \cdot m = \sum_j \mu_j \cdot b_j \quad (4.16)$$

O coeficiente λ_i é proporcional ao número de átomos em B_i de algum elemento que não está presente no componente A ; m_i é o número de moles do componente A quimicamente combinado em componente B_i .

Uma escolha simples para os valores de b_j , que satisfazem as equações (4.15) e (4.16), para quaisquer valores de m e f_A , é considerar que todo o A quimicamente combinado está presente em alguma forma particular B_i . Tomando como exemplo um componente 2, teríamos:

$$\underset{2}{b}_2 = \frac{f_A \cdot m}{\mu_2} \quad (4.17)$$

onde o sobrescrito o refere-se ao componente puro.

Para os outros componentes B_j 's, caracterizados por um $m_j \neq 0$, $b_j^o = 0$. Tal conjunto de valores de b_j^o é uma "composição admissível", isto é, uma composição química da fase líquida que é compatível com os valores de \underline{m} e f_A . A composição do líquido deve, portanto, ser um conjunto de valores de b_j relacionados aos dos componentes puros pela equação (4.18):

$$K = \sum_j b_j^{-v_j} \quad (4.18)$$

sendo b_j dado por:

$$b_j = b_j^0 - \sum_j v_{jk} \cdot \xi_k \quad (4.19)$$

onde x_k é a extensão da k-ésima reação.

Substituindo a equação (4.19) nas M condições de equilíbrio para as reações, obtém-se o seguinte conjunto de M equações polinomiais:

$$K_k = \prod_j \left(b_j^0 - v_{jk} \cdot \xi_k \right)^{-v_{jk}}, \quad (k = 1, 2, \dots, M) \quad (4.20)$$

A equação (4.20) pode ser resolvida para os x_k 's; estas são então substituídas na equação (4.19) para calcular os valores de b_j 's. O valor de a_f pode então ser calculado a partir da condição de equilíbrio para a reação (4.14):

$$K = \left(\frac{\prod_j b_j^{-v_j}}{a} \right) \quad (4.21)$$

Com isto, a composição da fase líquida é calculada. Os valores de a e de f_A podem ser obtidos diretamente da equação (4.12).

Finalmente, a pressão parcial de equilíbrio de A pode ser calculada a partir da condição de que haja o equilíbrio entre as formas gasosa e fisicamente dissolvidas de A. Tal condição de equilíbrio pode ser escrita na forma da lei de Henry:

$$p^* = H \cdot a \quad (4.22)$$

onde H é a constante de Henry.

O procedimento demonstrado acima produz equações da forma da equação (4.12). Dados f_A e m , pode-se calcular f_A^{tot} e p^* . Na verdade, sendo f_A^{tot} e p^* quantidades que podem ser medidas, dados de equilíbrio líquido-vapor são normalmente apresentados, na literatura, sob a forma de gráficos, determinados

experimentalmente, de p^* versus f_A^{tot} . Aqui, f_A^{tot} equivale à saturação total referida na equação 12.

4.3.2. O sistema CO₂ - Monoetanolamina

Para ilustrar a aplicação do procedimento desenvolvido no item anterior, consideremos a situação em que um componente gasoso (no caso, o dióxido de carbono) é removido de uma corrente gasosa, tendo como solvente uma solução aquosa de uma amina primária, a MEA.

Sendo a amina denominada RNH, podemos considerar cinco espécies não-voláteis:

$$B_1 = \text{RNH} \quad (4.22)$$

$$B_2 = \text{RNH}_2^+ \quad (4.23)$$

$$B_3 = \text{RNCOO}^- \quad (4.24)$$

$$B_4 = \text{HCO}_3^- \quad (4.25)$$

$$B_5 = \text{CO}_3^{2-} \quad (4.26)$$

Definindo a molaridade e a saturação:

$$m = b_1 + b_2 + b_3 \quad (4.27)$$

$$f_A \cdot m = b_3 + b_4 + b_5 \quad (4.28)$$

A equação (4.28) vem do fato de que o dióxido de carbono, seguindo o modelo discutido no capítulo 3 (item 3.6), pode estar combinado nas formas B₃, B₄ e B₅, ou seja, íons carbamato, carbonato e bicarbonato, respectivamente. A solução do problema termodinâmico reside no entendimento da "divisão" do CO₂ quimicamente combinado entre as três formas de íons citadas acima.

A sequência de desenvolvimento do modelo termodinâmico, para o caso CO_2 - MEA, seguindo a metodologia referida, pode ser encontrada em Astarita *et alli* (1963), sendo desnecessário repeti-la neste trabalho.

4.3.3. Constante da Lei de Henry em líquidos reativos

Medidas experimentais do valor da constante da Lei de Henry, H , no caso de solventes físicos, não apresenta maiores dificuldades. Dispondo-se de uma curva de equilíbrio determinada experimentalmente, de p^* em função de a , pode-se obter a constante H , no caso mais simples, através da inclinação da curva, próximo da origem.

No caso de solventes químicos, não é possível medir por métodos convencionais a solubilidade do gás em soluções com as quais ele reage. Solventes químicos usados em operações industriais de tratamento de gás são quase sempre soluções concentradas, sendo altamente não-ideais. Seus coeficientes de atividade variam com a composição e, portanto, as constantes de equilíbrio e da lei de Henry variarão também com a composição.

A não ser quando se deseja apenas uma estimativa da ordem de grandeza, valores a diluição infinita destas constantes não são úteis. Entretanto, um resultado importante obtido do uso de tais valores é a simplificação do modelo termodinâmico, quando, por exemplo, alguma das reações têm valores de K_k várias ordens de grandeza mais baixos do que as outras; reações como esta podem ser excluídas do modelo.

Todas as equações relativas ao equilíbrio dos sistemas em questão (com solventes químicos) mostram que p^* é proporcional à relação de H com alguma constante termodinâmica e, portanto, dados de equilíbrio líquido-vapor não permitem a obtenção dos valores de H e da constante termodinâmica, separadamente.

Algumas técnicas para medir H independentemente baseiam-se na consideração de que a relação H / H^0 , onde H^0 é o valor à diluição infinita, é independente da natureza do gás, ou temperatura, ou algum outro parâmetro [Astarita (1983)]. Em geral, utiliza-se, para a relação H / H^0 :

$$\log \frac{H}{H^0} = k\Psi \quad (4.29)$$

onde Ψ é um parâmetro relacionado à composição da fase líquida. A equação acima é referenciada, normalmente, como do tipo Setchenov. O parâmetro Ψ é tomado, freqüentemente, como sendo a força iônica, embora para alguns sistemas o uso da molaridade m produza uma correlação razoavelmente boa, tanto quanto a força iônica (Astarita *et alli* (1983)). Neste trabalho, optou-se pelo uso da equação (4.11) que, na forma apresentada, é uma equação específica para o caso CO_2 / MEA, em função da temperatura.

4.3.4. Dados físico-químicos para o Projeto

O modo como o dióxido de carbono é absorvido por uma solução contendo um soluto com qual ele reage é determinado parte pelas condições hidrodinâmicas, parte pelas características físico-químicas do sistema.

A seguir, é discutida rapidamente algumas das propriedades físico-químicas que via de regra estão presentes no projeto de colunas de absorção.

4.3.4.1 Constante da taxa para a reação entre CO_2 e MEA

Danckwerts e Sharma (1966) apresentam valores da constante da taxa em função da temperatura. Para o caso da monoetanolamina, dispõe-se dos valores a 20, 25 e 35°C, que são, respectivamente, 5100, 7600 e 13000 l/gmol.s.

4.3.4.2 Difusividade do CO_2 em soluções de monoetanolamina

No projeto de equipamentos para separação de misturas gás-líquido, é preciso levar-se em conta duas considerações determinantes:

1. Como os componentes estão distribuídos entre as fases na condição de equilíbrio termodinâmico, ou, de outro modo, qual é a solubilidade dos gases no líquido.
2. Como ocorre a transferência de massa nas condições em que o equipamento se encontra, isto é, necessita-se conhecer como está se processando a difusividade do líquido e a reação química em questão.

Deste modo, as solubilidades e as difusividades dos gases nos líquidos são quase sempre requeridas para o projeto de sistemas gás-líquido. Isto acaba tornando-se, então, uma dificuldade para o projetista, devido a variedade de solutos e solventes encontradas na prática, bem como a eventual necessidade de, na falta de dados experimentais confiáveis, se fazer predições teóricas de tais parâmetros, o que exige um estudo cuidadoso das condições de validade de determinadas equações.

Na verdade, o que necessitamos conhecer, para o caso da solubilidade, é o valor da constante de Henry, que relaciona a pressão de vapor à concentração livre do gás ácido; esta concentração, por sua vez, é determinada pelo equilíbrio iônico na fase líquida. Tal necessidade está contemplada pelo uso da equação 4.11.

4.3.4.3 Coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_L) e área interfacial (a)

Como discutido no item 3.5, na predição da taxa de absorção em reagentes líquidos em equipamentos industriais, para as condições hidrodinâmicas especificadas, é necessário ter-se separadamente os valores de k_L , o coeficiente para absorção física, e a , a área interfacial específica efetiva.

Nos cálculos para a absorção de dióxido de carbono, parece razoável usar valores de a obtidos de medidas da taxa de absorção do CO_2 sob as condições representativas da prática industrial, o que pode dar consistência aos cálculos de projeto [Danckwerts e Sharma (1966)].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Introdução

Neste capítulo, são apresentados, sob forma de tabelas, os dados utilizados no programa de cálculo do número de pratos da coluna para absorção de dióxido de carbono em monoetanolamina.

Tal coluna é, tipicamente, semelhante a colunas industriais geralmente utilizadas no tratamento de uma corrente gasosa proveniente da descarga de um compressor de gás de carga, em plantas de etileno. O propósito, neste caso, é remover o dióxido de carbono, evitando, dessa forma, que este venha a causar problemas na unidade em questão, tirando as correntes dos produtos principais das especificações, congelando nas regiões mais frias, envenenando os catalisadores, etc..

Após a apresentação dos dados, apresenta-se o algoritmo do programa e os resultados obtidos nos casos estudados, nos quais se variam as condições de concentração do solvente e vazão do líquido, bem como a altura da dispersão gás-líquido e a temperatura. Tais resultados são apresentados sob a forma de gráficos. Não se deseja aqui cobrir todas as possibilidades de alteração nas condições operacionais da coluna. Os exemplos apresentados são apenas uma ilustração de casos práticos.

5.2. Dados Operacionais

A tabela 5 mostra as características e condições operacionais para a coluna de absorção.

Tabela 5. Características e condições operacionais da coluna

Parâmetro	Valor
Diâmetro	3,048 m
Área ativa	5,51 m ²
Fluxo de gás	5567 kmol / h
Temperatura	328K
Pressão	12,8 bar
Concentração de entrada do CO ₂	440 ppm
Concentração de saída do CO ₂	100 ppm

Tabela 6. Dados físico-químicos utilizados

Dado	Valor	Referência
k_G	0,392 kmol / m ² .h.bar	14
k_L	0,429 m / h	14
A_V	525,7 m ² / m ³	14
D_G	5,04 x 10 ⁻⁵ m ² / h	10
ρ_R	1017,9 kg / m ³	24
ρ_1	1,5 kg / m ³	30
PM_1	44,08 kg / kmol	-
PM_R	61,8 kg / kmol	-
K	4 x 10 ⁸ kmol / l.s	10
C_{pMEA}	0,516 cal / g. °C	20
C_{pCO_2}	0,21 cal / g. °C	20
ΔH^R	10 kcal / kmol	3
ΔH^{ABS}	10 kcal / kmol	3

Índices: 1 = CO₂; R = MEA.

5.3. Algoritmo

A Figura 13 apresenta um diagrama de blocos simplificado para o algoritmo do programa desenvolvido.

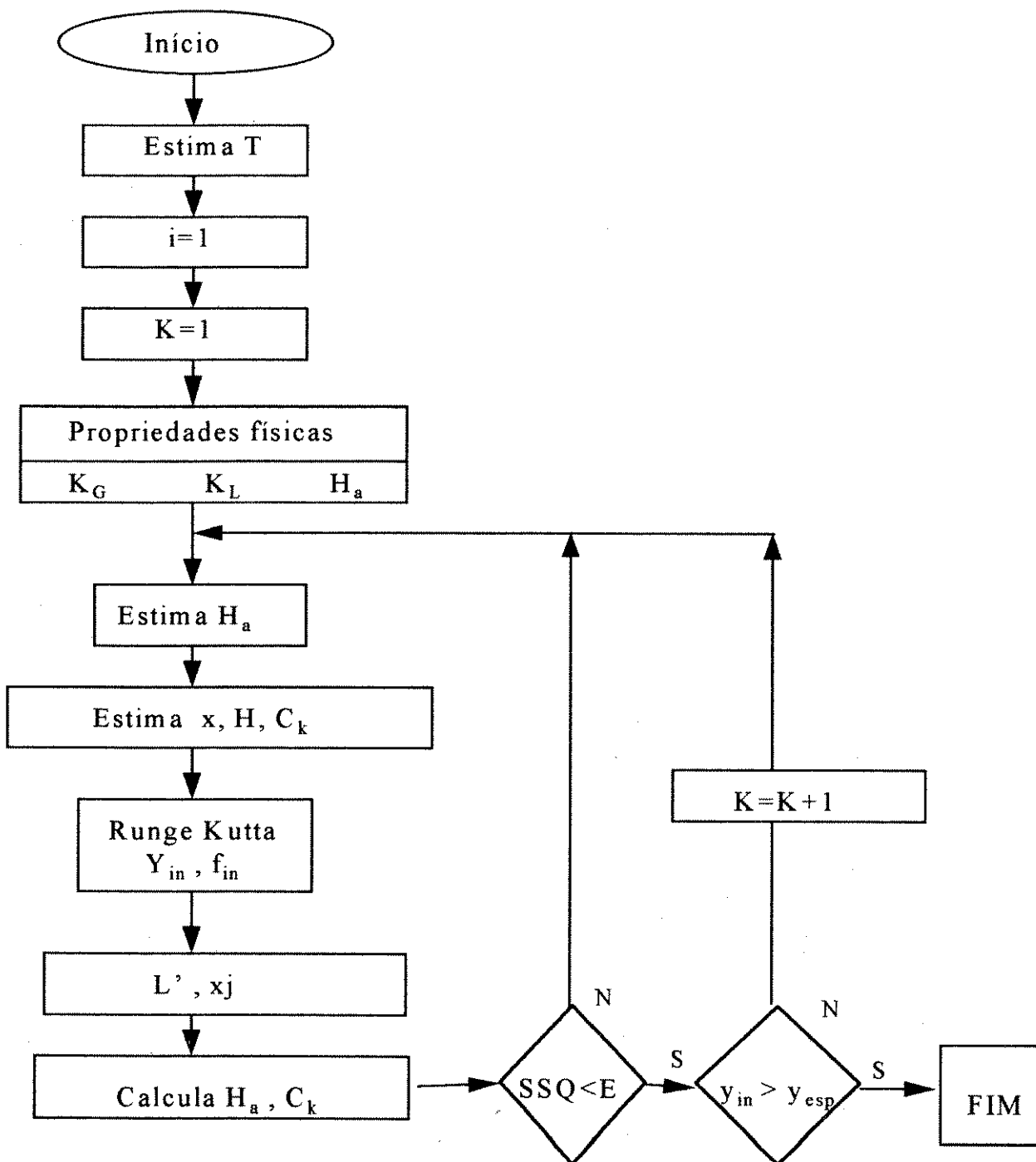


Figura 13. Algoritmo do programa

5.4. Casos Estudados

Os casos estudados na simulação da coluna são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Variação nas condições

Caso	x_r , moles / litro	h_F , cm	T , °C	L , kmol / h
A	0,015	17	55	2426
B	0,015	15	55	2426
C	0,015	20	55	2426
D	0,010	15	55	2426
E	0,015	17	42	2426
F	0,015	17	60	2426
G	0,015	17	55	2000
H	0,015	17	55	3000

5.5. Gráficos

Temos, a seguir, os gráficos obtidos para cada caso estudado, descrevendo-se, antes, como variam os parâmetros presentes em cada gráfico.

A partir dos resultados obtidos para a coluna estudada, com características e condições tipicamente industriais, vê-se que, para o caso básico (caso A), obteve-se, para a especificação desejada, um número de pratos de 14, com o número de Hatta variando de cerca de 25 no topo da coluna até aproximadamente 8 no fundo, indicando a ocorrência de uma maior velocidade de reação no topo, onde a concentração de líquido é maior. O perfil de temperatura sugere um perfil praticamente linear, havendo uma variação de aproximadamente 4°C ao longo da coluna, quando se comparam os valores absolutos entre o topo e o fundo.

No caso B, a altura de dispersão gás-líquido foi reduzida, mantendo constantes os demais parâmetros em estudo, em relação ao caso básico. Como esperado, com uma menor altura de dispersão, obteve-se um maior número de pratos (16). A variação no número de Hatta foi um pouco mais acentuada, assim como o intervalo de temperatura (5°C).

No caso C, inverteu-se a situação da altura de dispersão gás-líquido, aumentando-a para 20cm, o que fez com que o número de pratos da coluna fosse reduzido (13), em relação ao caso básico. Os demais parâmetros estudados apresentaram comportamentos semelhantes aos casos anteriores.

No caso D, procurou-se ver o efeito da concentração de solvente, ao utilizar-se uma concentração mais baixa. Aqui, a comparação pode ser feita em relação ao caso B, já que, com exceção da concentração de solvente, as outras variáveis foram mantidas constantes. Analisando-se os casos B e D, vê-se que a redução na concentração aumentou o número de pratos necessário (17) para se atingir a especificação desejada, embora o efeito não tenha sido tão acentuado. Também os perfis de concentração e temperatura não apresentaram grandes variações. O número de Hatta teve um intervalo de variação menor.

Nos casos E e F, alterou-se a temperatura, para menos e para mais, respectivamente, em relação ao caso básico. No primeiro, houve redução no número de pratos (13), porém o intervalo de temperatura continuou em torno de 4°C. O número de Hatta variou bem menos (de 18 para 10). Para o caso F, ao aumentar-se a temperatura, obteve-se um maior número de pratos (16). O número de Hatta também teve uma variação bem mais acentuada e o intervalo de temperatura foi um pouco maior (5°C).

Nos casos G e H, pode-se avaliar o efeito da vazão de líquido, em relação ao caso básico. No primeiro, com uma menor vazão de líquido, torna-se necessário um maior

número de pratos para obter-se a especificação, como seria esperado. Já no caso de uma maior vazão de líquido, o número de pratos não foi alterado.

5.5.1. Caso A (caso básico): $x_r = 0,015$ moles/litro; $h_f = 17$ cm; $T = 55^\circ\text{C}$.

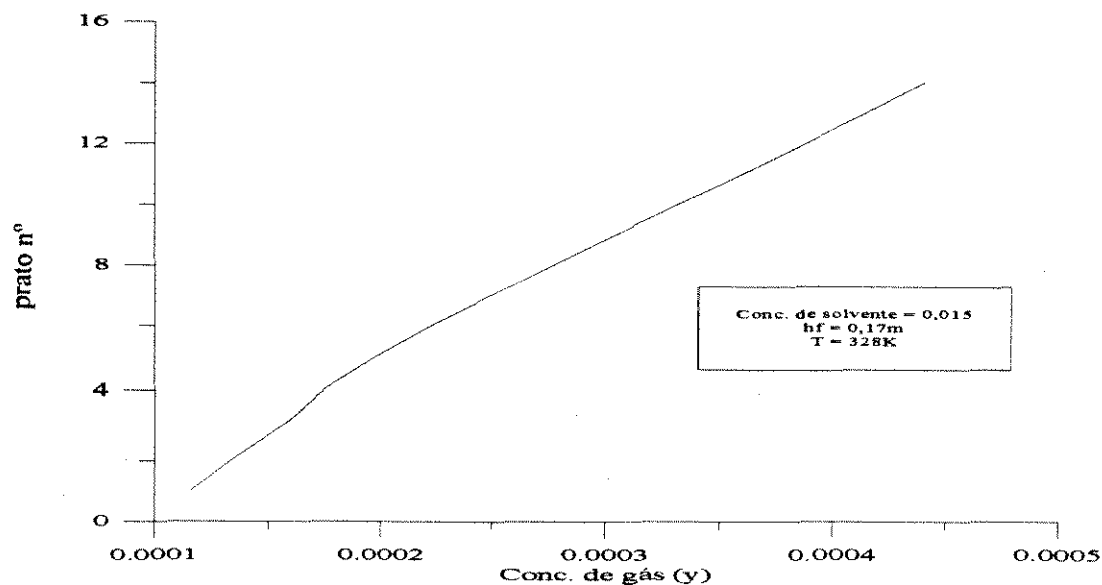


Figura 14. Perfil de concentração do gás

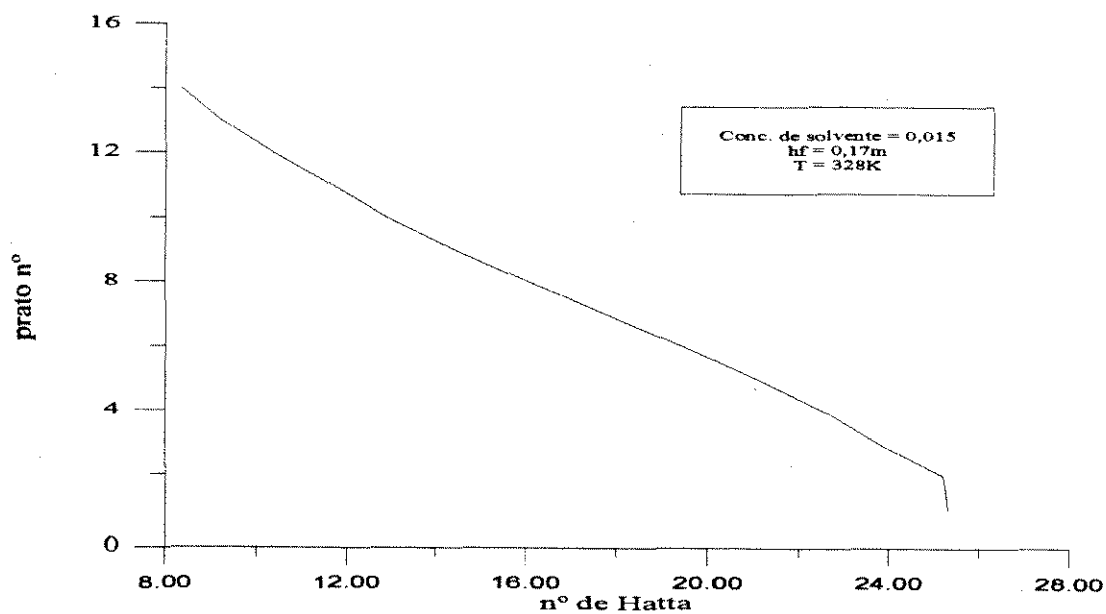


Figura 15. Comportamento do N° de Hatta

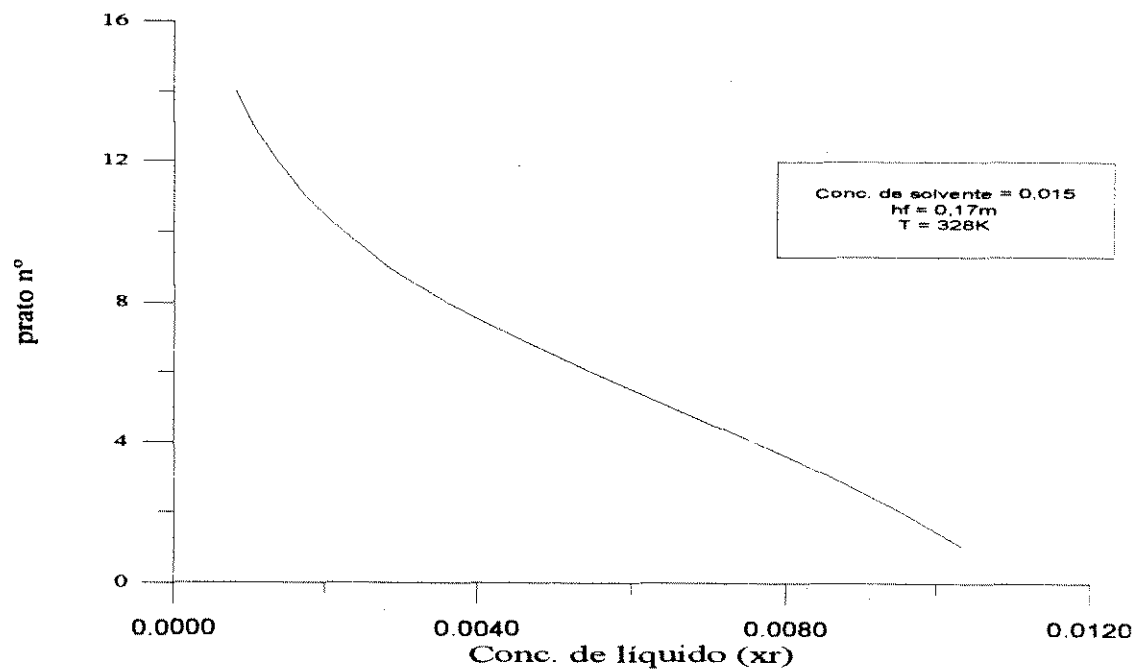


Figura 16. Perfil de concentração do líquido

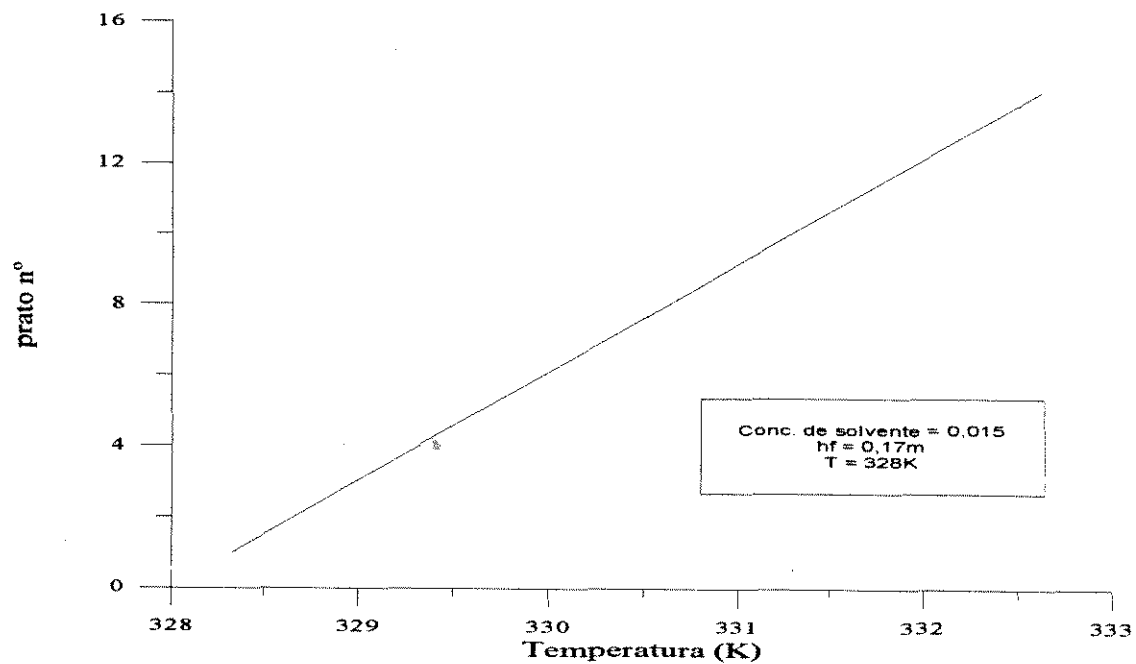


Figura 17. Perfil de temperatura

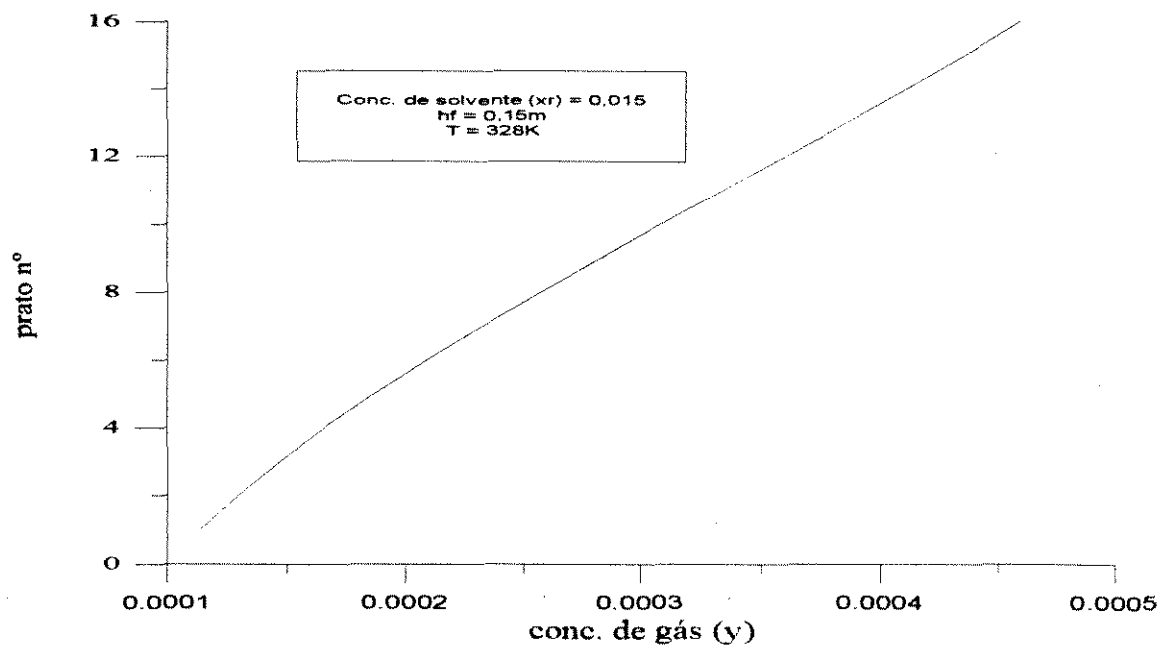
5.5.2. Caso B (menor h_f em relação ao caso básico): $h_f = 15\text{cm}$; mesmos x_r e T .

Figura 18. Perfil de concentração do gás

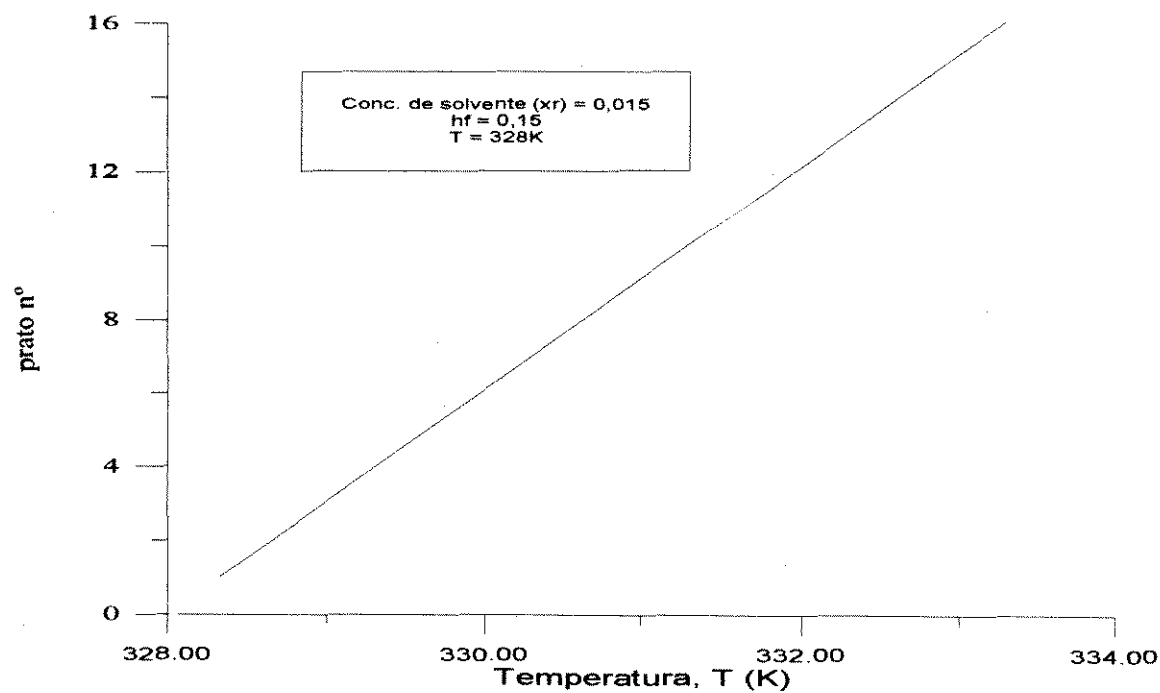


Figura 19. Perfil de temperatura

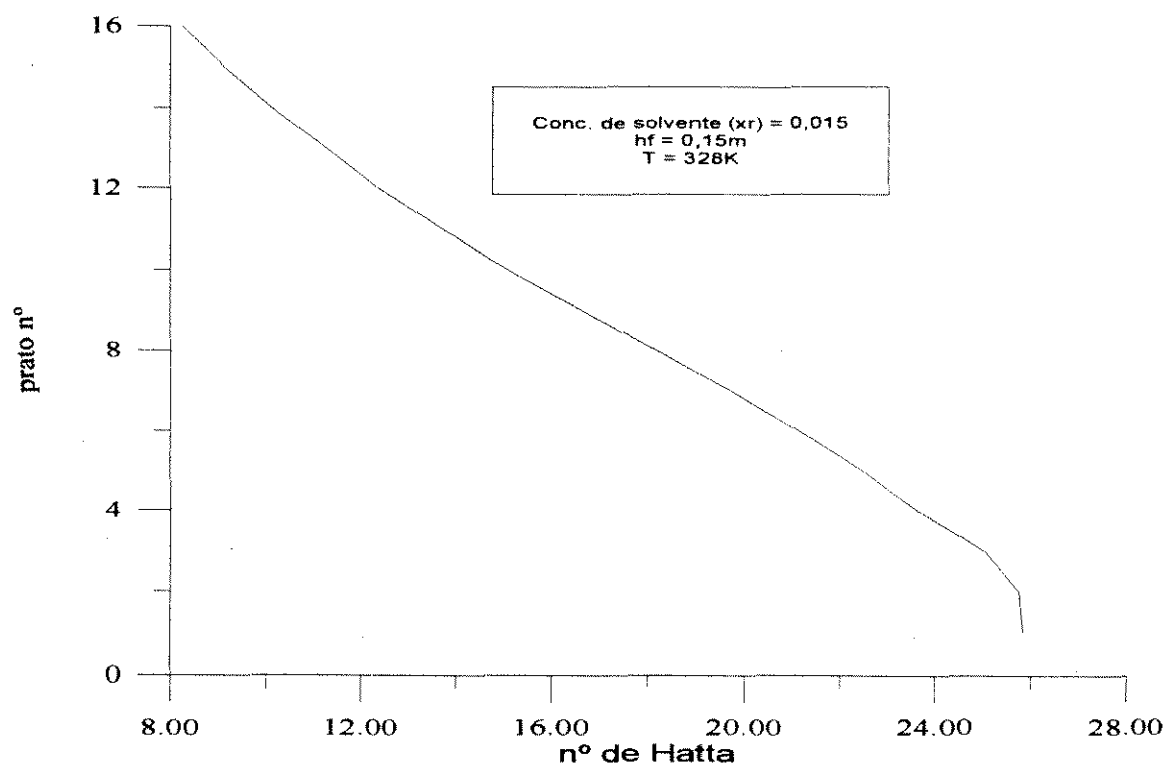
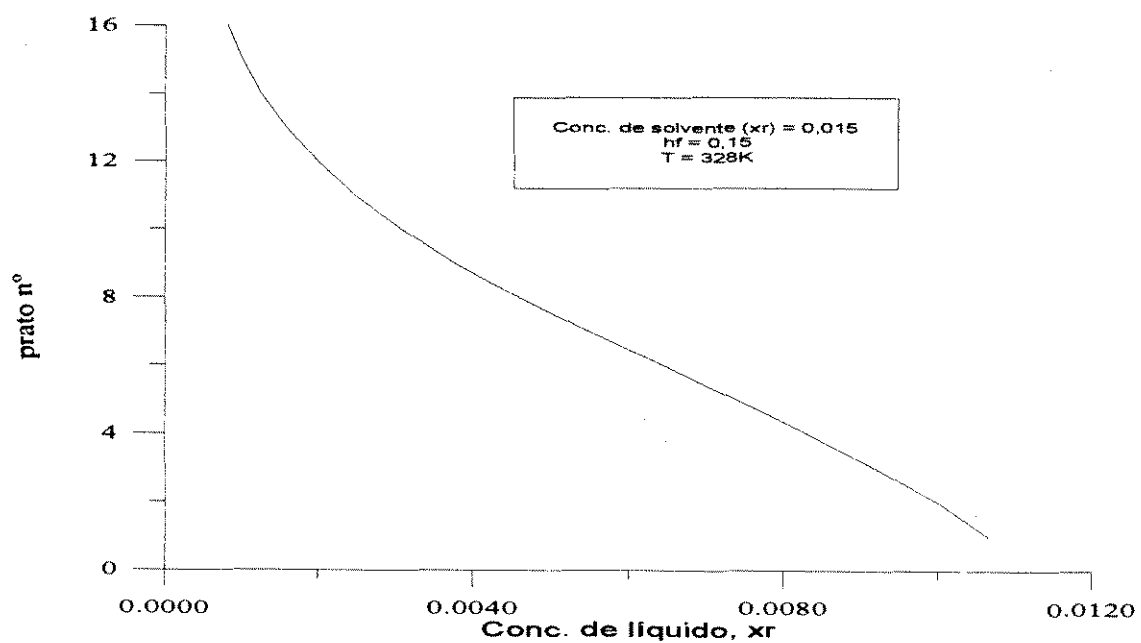
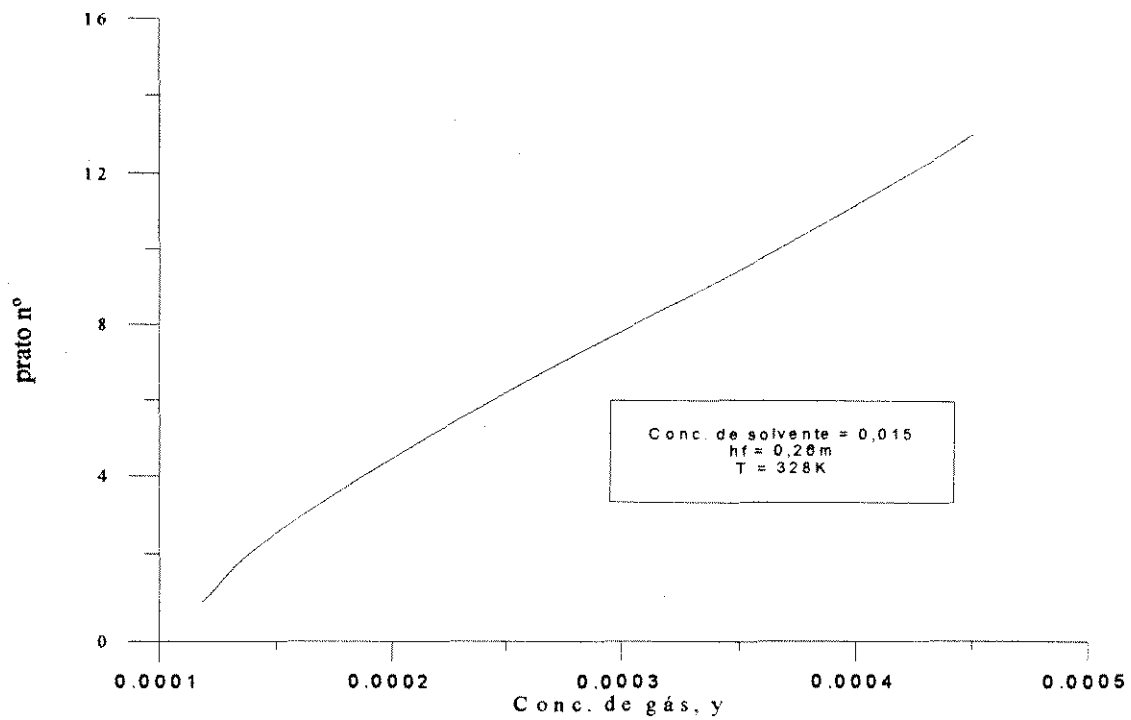
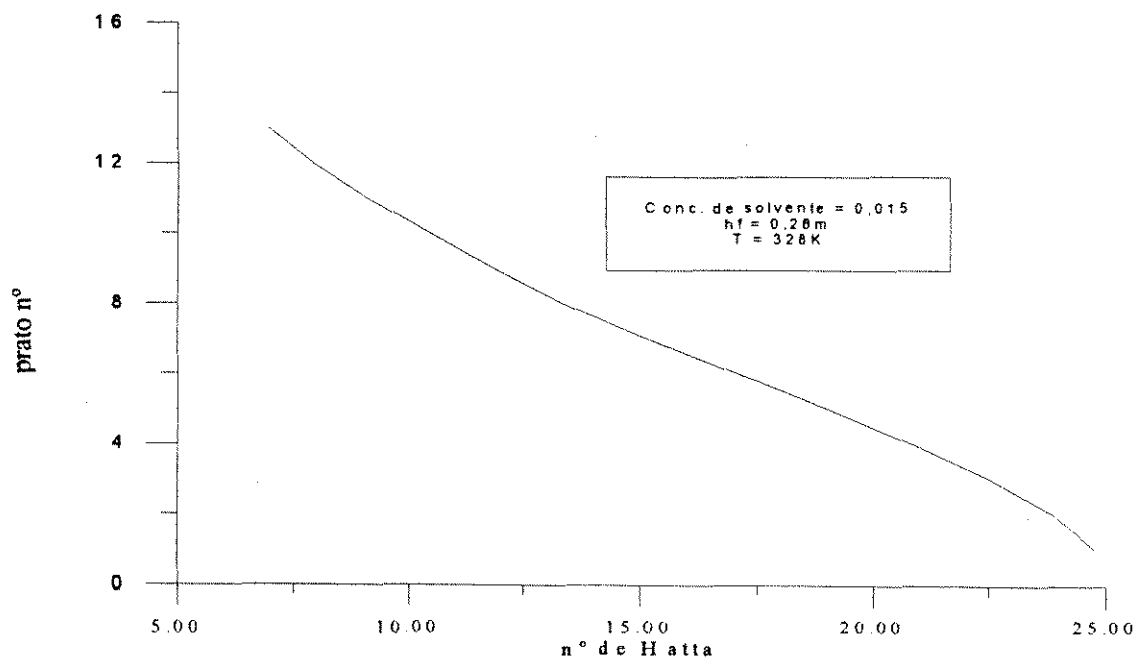
Figura 20. Comportamento do N² de Hatta

Figura 21. Perfil de concentração de líquido

5.5.3. Caso C (maior h_f , em relação ao caso básico): $h_f = 20\text{cm}$; mesmos x_r e T .**22. Perfil de concentração do gás****Figura 23. Comportamento do N° de Hatta**

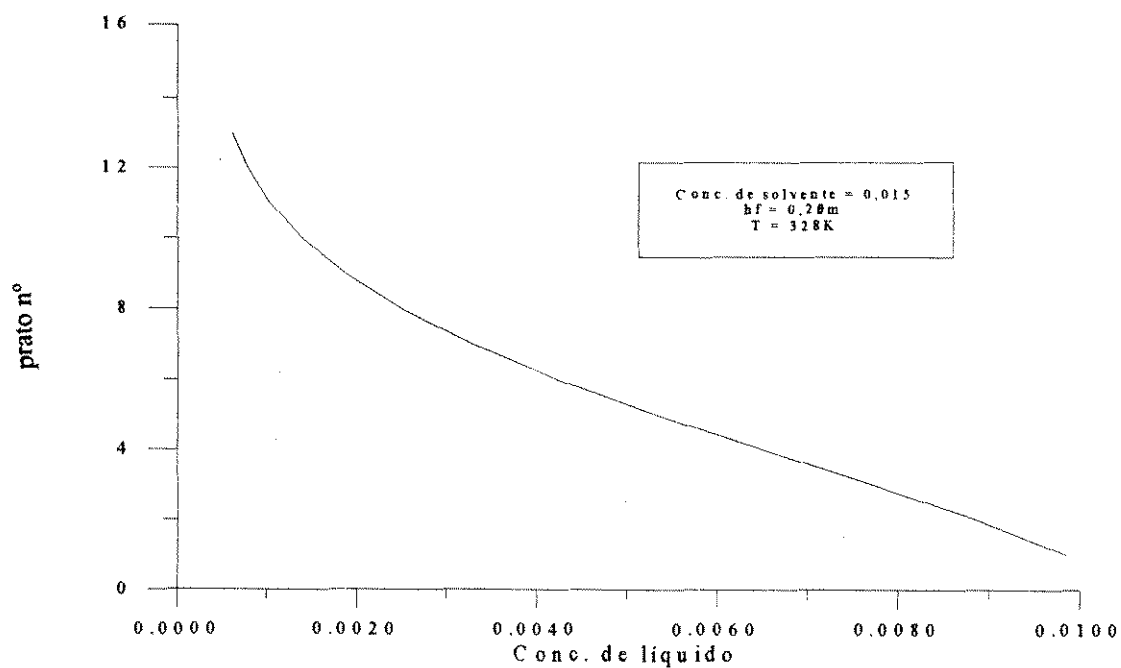


Figura 24. Perfil de concentração do líquido

5.5.4. Caso D (xr e hf menores, em relação ao caso básico): $x_r = 0,01$ moles/litro; $h_f = 15$ cm; mesma T.

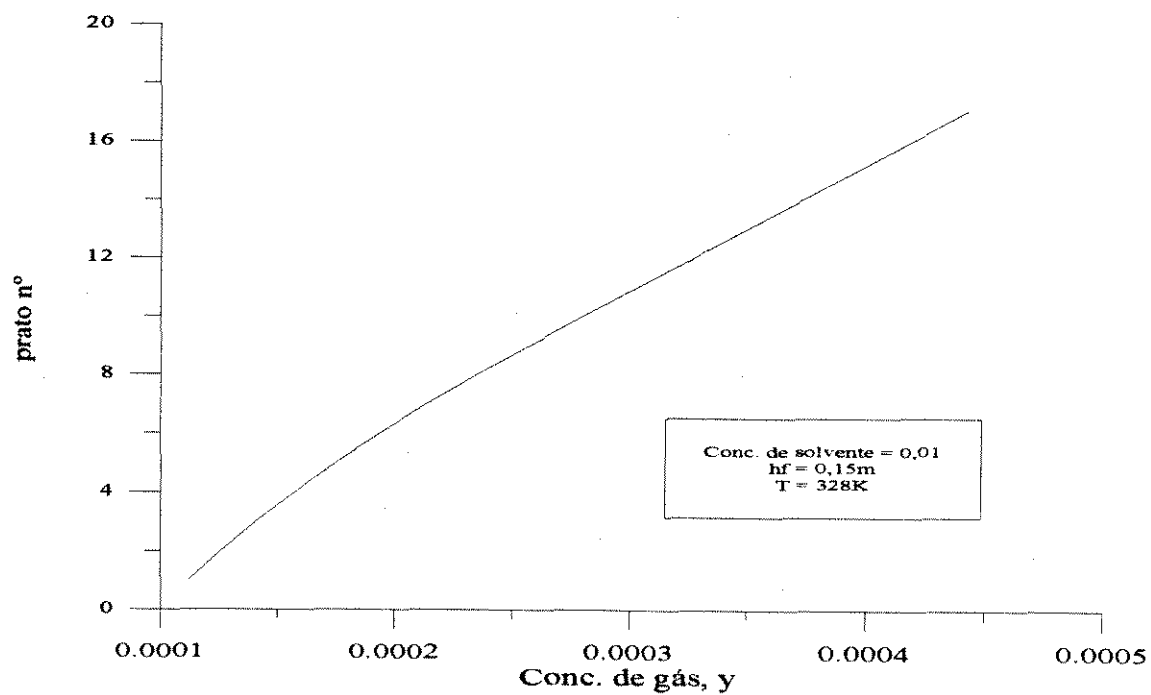


Figura 25. Perfil de concentração do gás

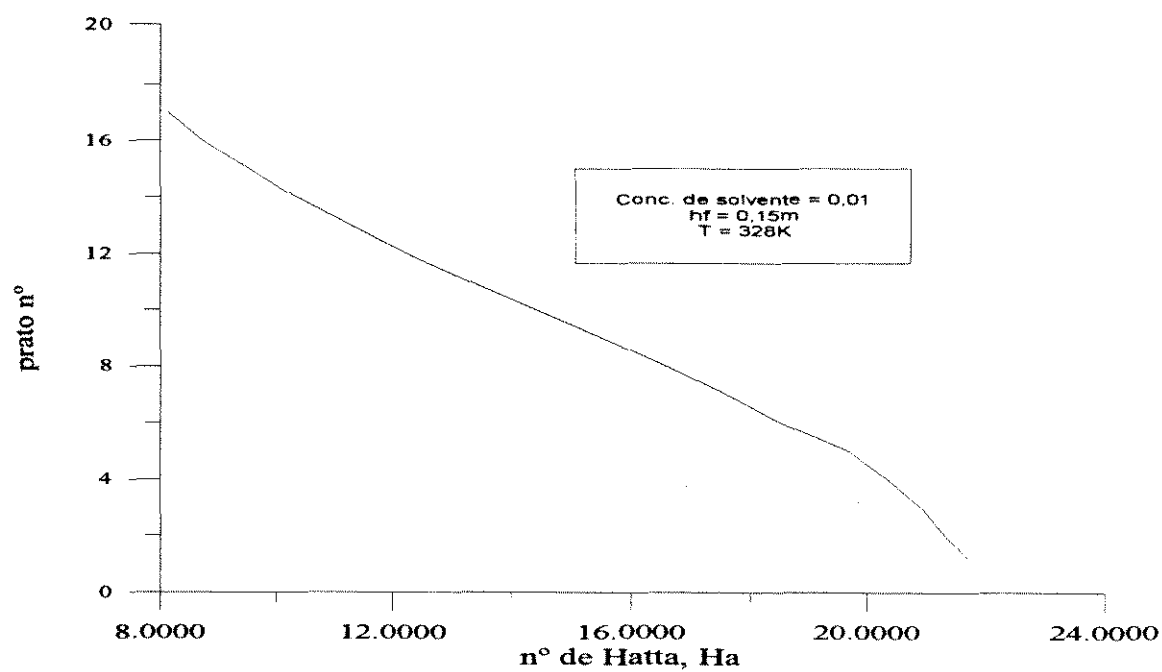
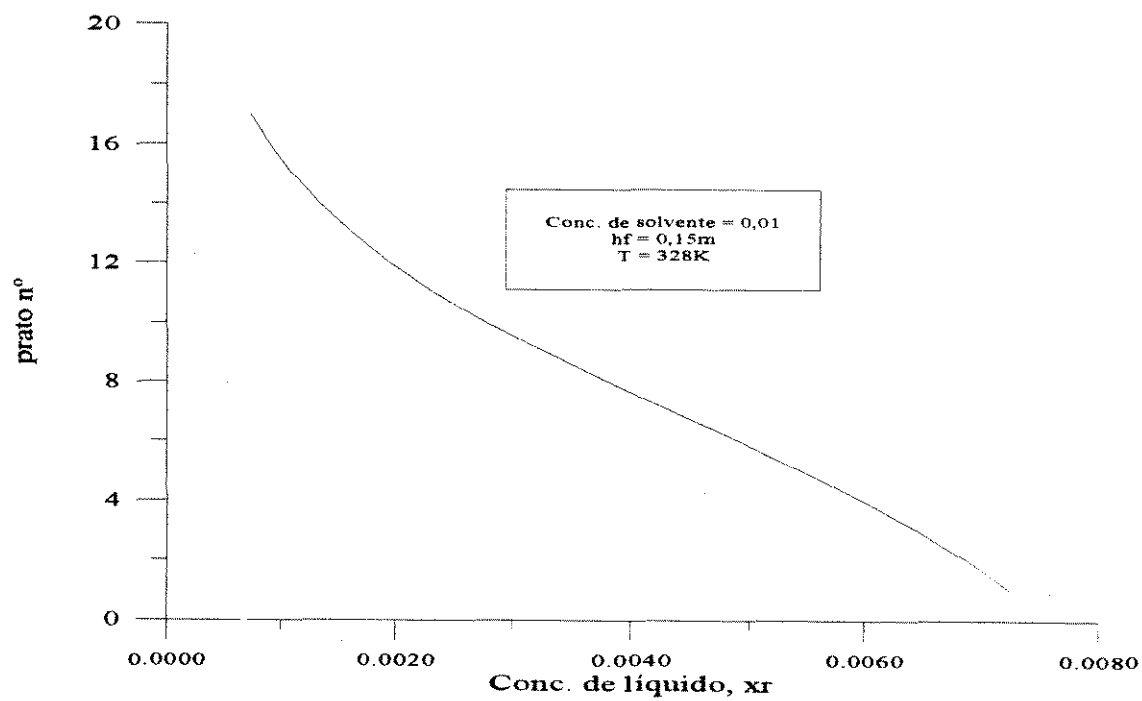
Figura 26. Comportamento do N° de Hatta

Figura 27. Perfil de concentração do gás

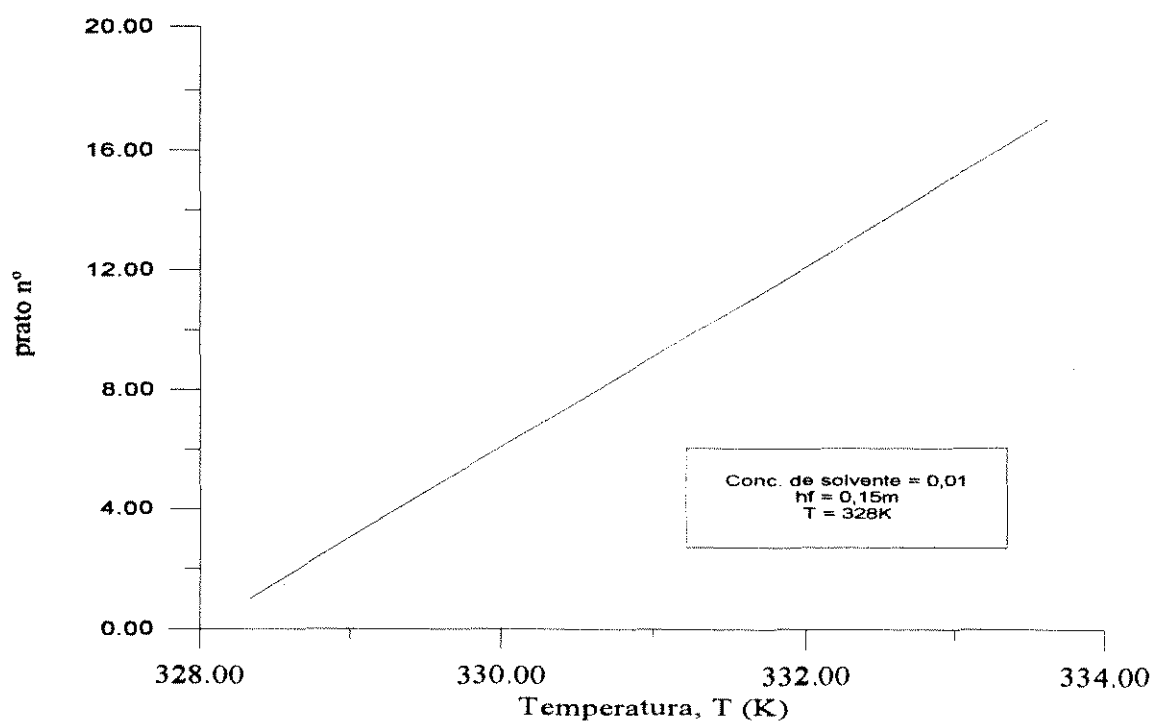


Figura 28. Perfil de temperatura

5.5.5. Caso E (menor temperatura, em relação ao caso básico): $x_r = 0,015$ moles/litro; $h_f = 17$ cm; $T = 42^\circ\text{C}$.

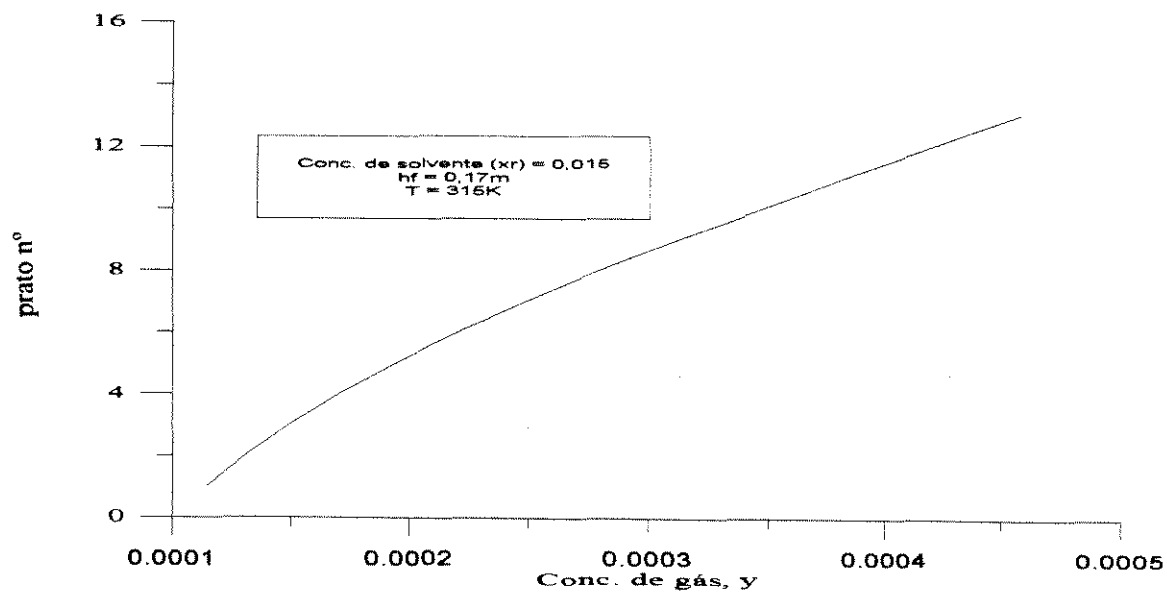


Figura 29. Perfil de concentração do gás

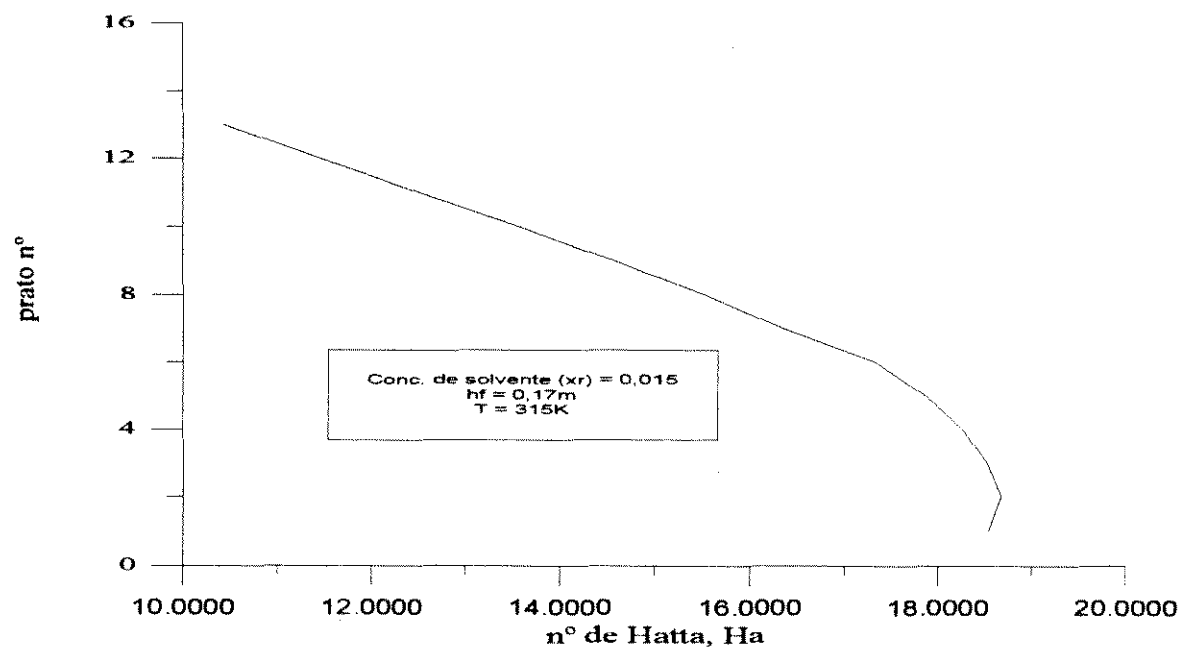
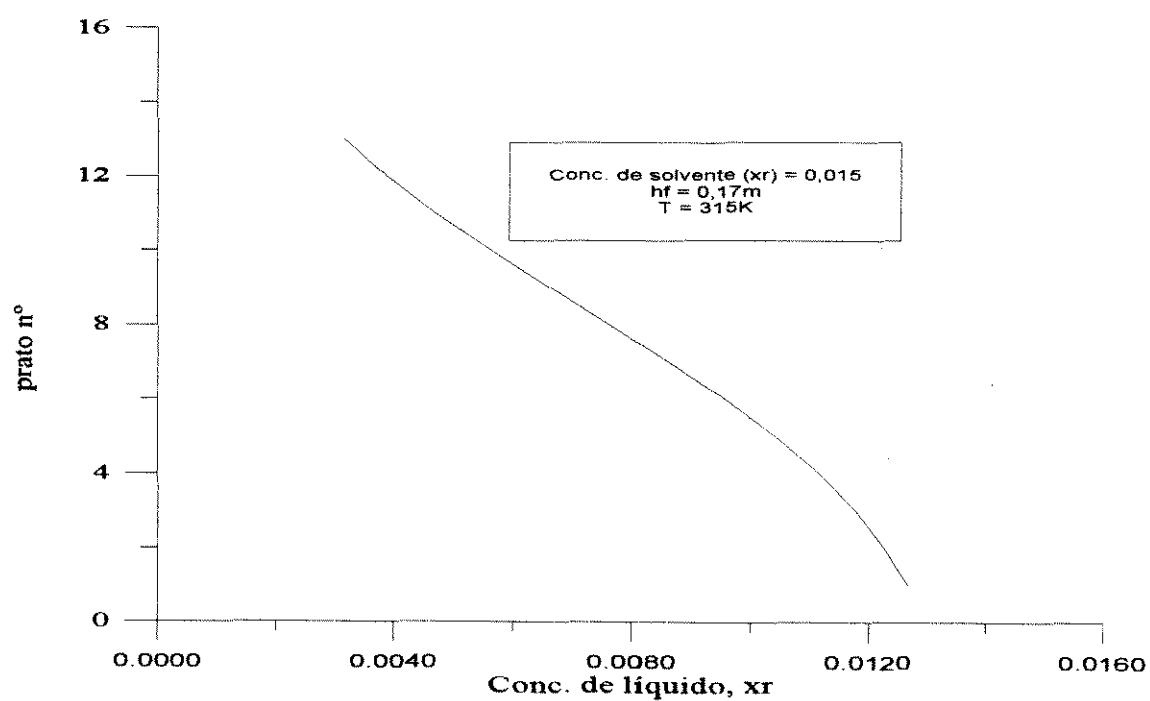
Figura 30. Comportamento do N° de Hatta

Figura 31. Perfil de concentração do líquido

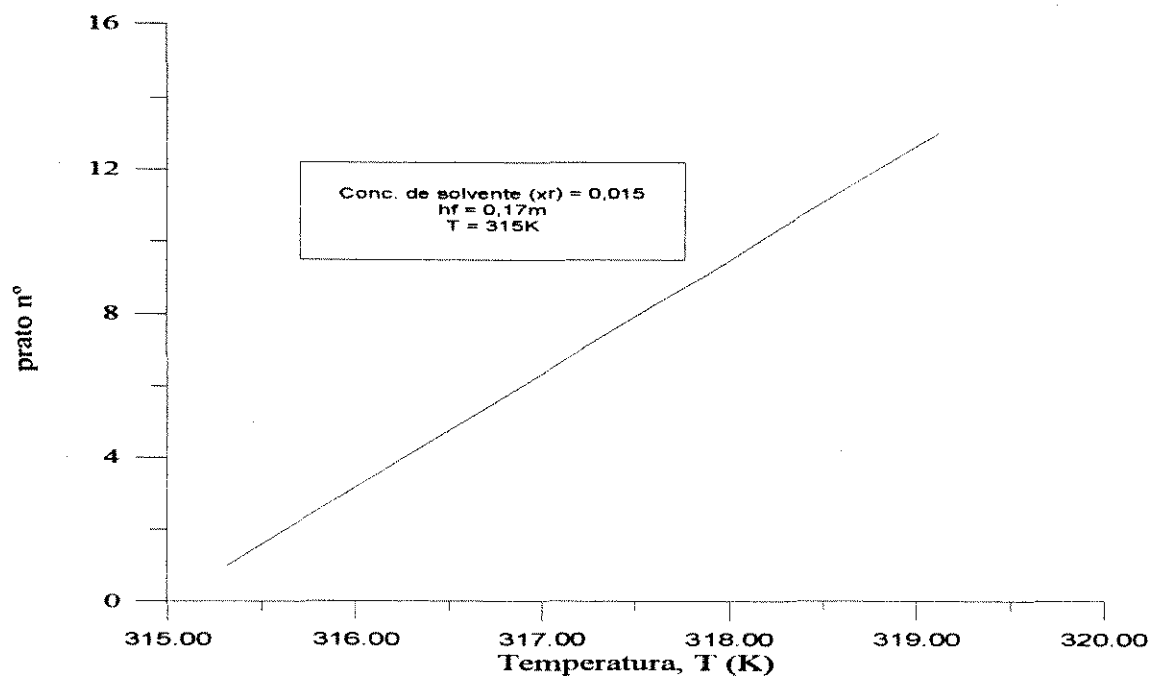


Figura 32. Perfil de temperatura

5.5.6. Caso F (maior temperatura, em relação ao caso básico): $x_r = 0,015$ moles/litro; $h_f = 17$ cm; $T = 60^\circ\text{C}$.

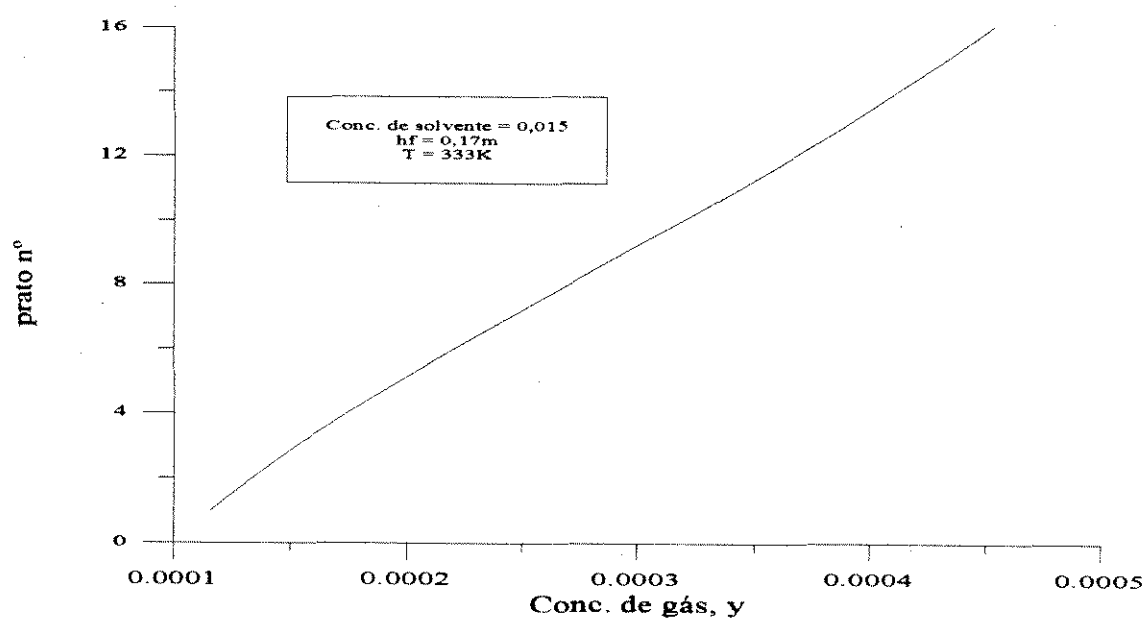


Figura 33. Perfil de concentração do gás

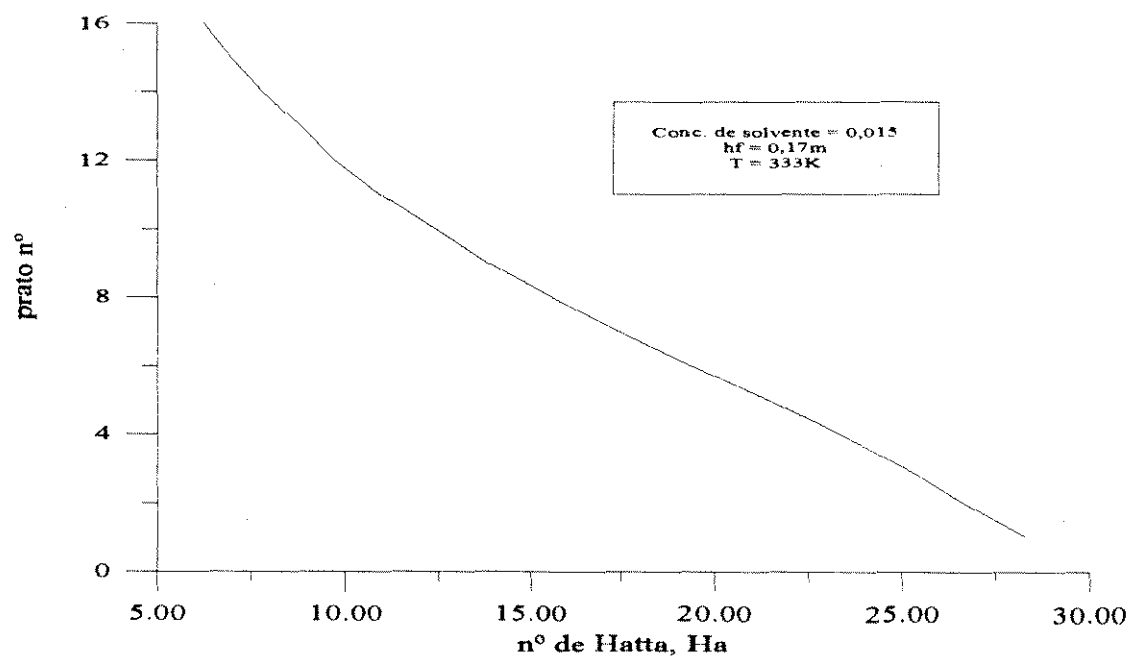
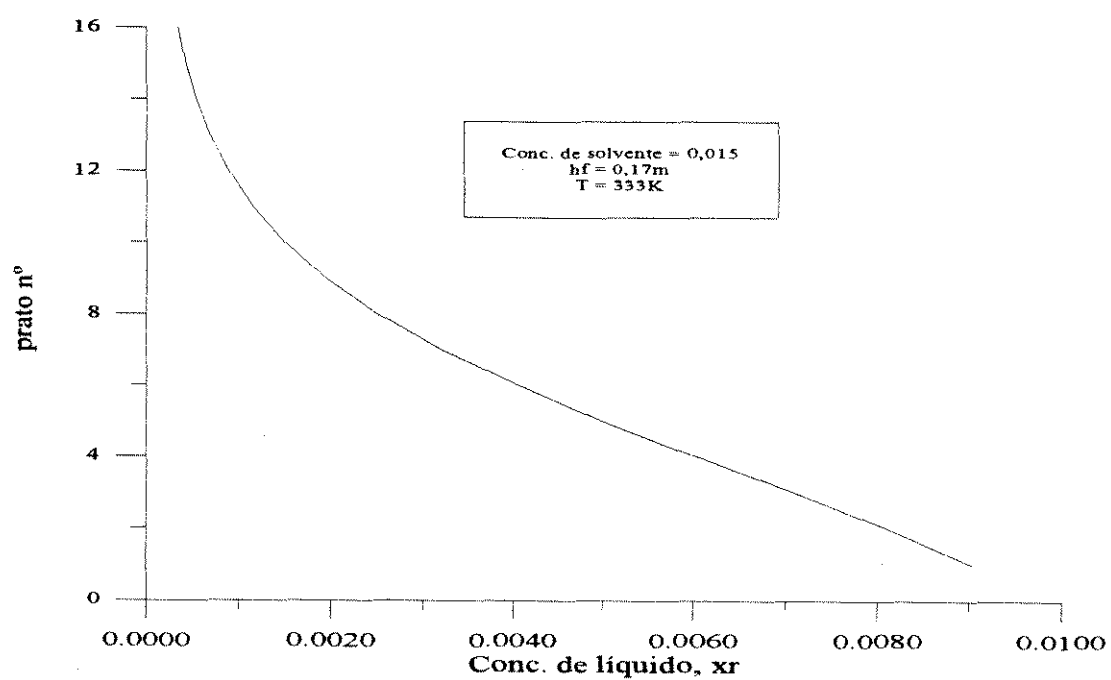
Figura 34. Comportamento do N° de Hatta

Figura 35. Perfil de concentração do líquido

5.5.7. Caso G (menor vazão de solvente, em relação ao caso básico): $L = 2000 \text{ kmol/h}$; mesmos x_r , h_f e T .

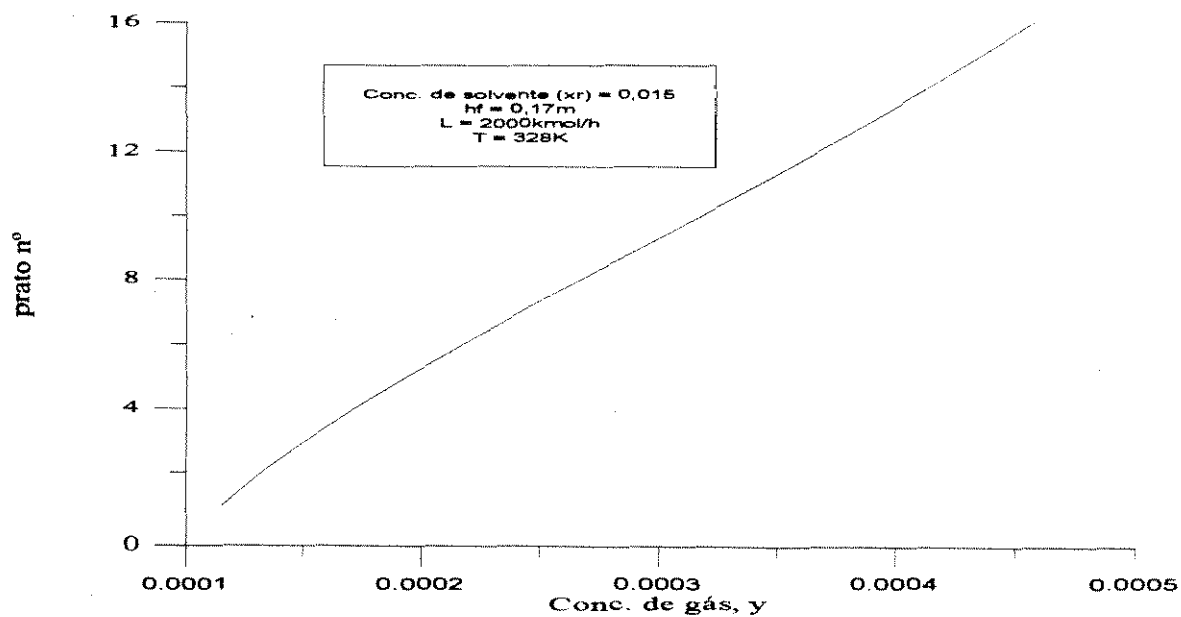


Figura 36. Perfil de concentração do gás

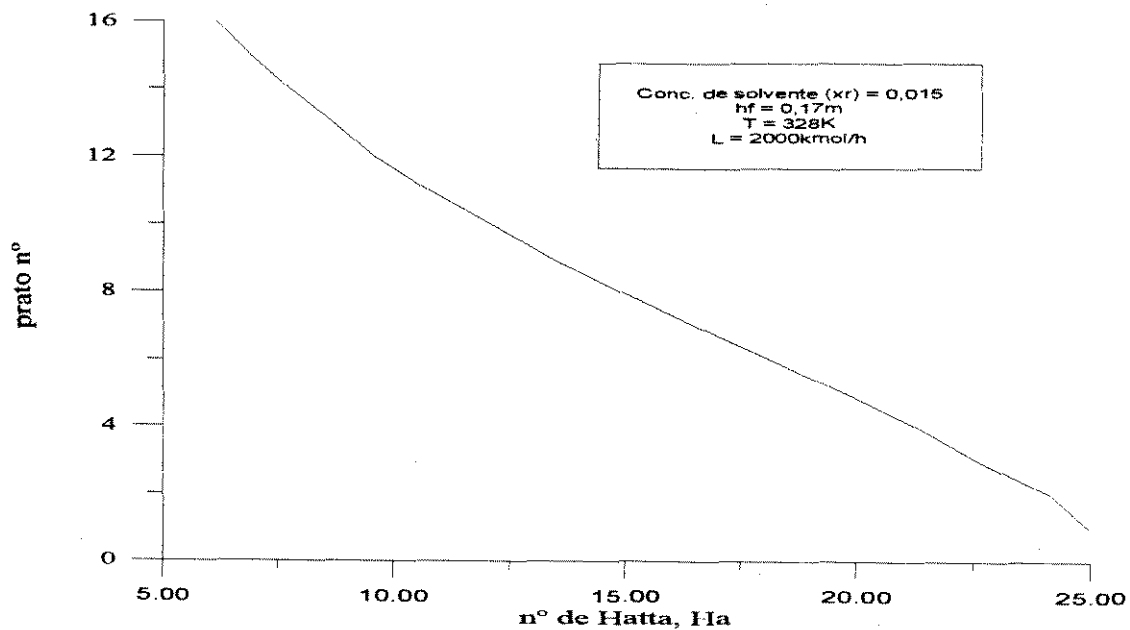


Figura 37. Comportamento do N° de Hatta

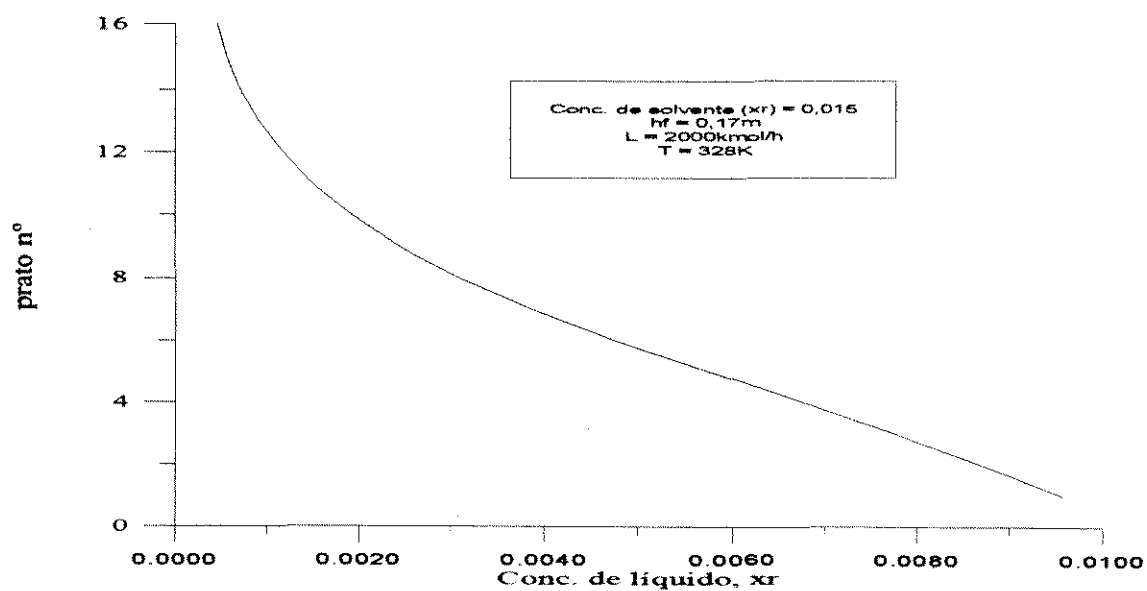


Figura 38. Perfil de concentração do líquido

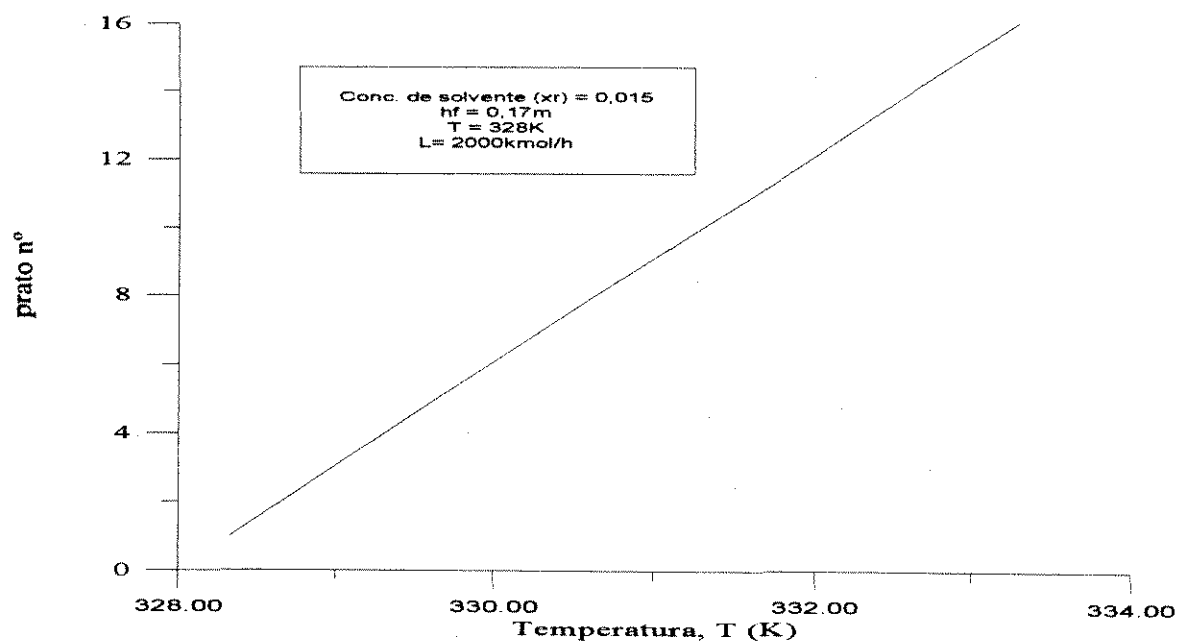


Figura 39. Perfil de temperatura

5.5.8. Caso H (maior vazão de solvente, em relação ao caso básico): $L = 3000\text{kmol/h}$; mesmos x_r , h_f e T .

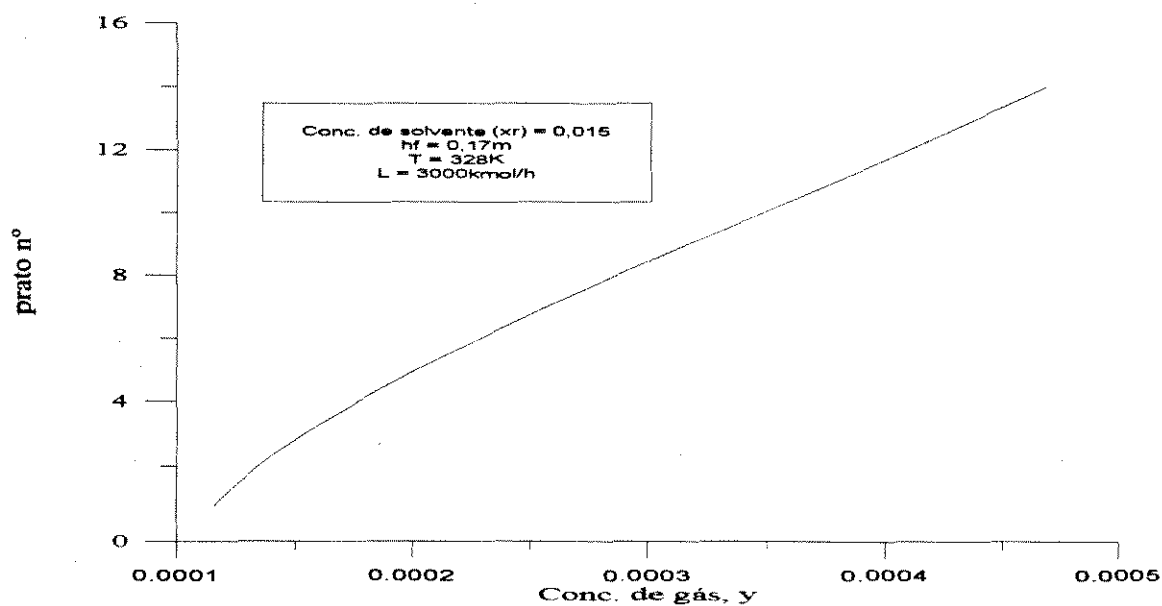


Figura 40. Perfil de concentração do gás

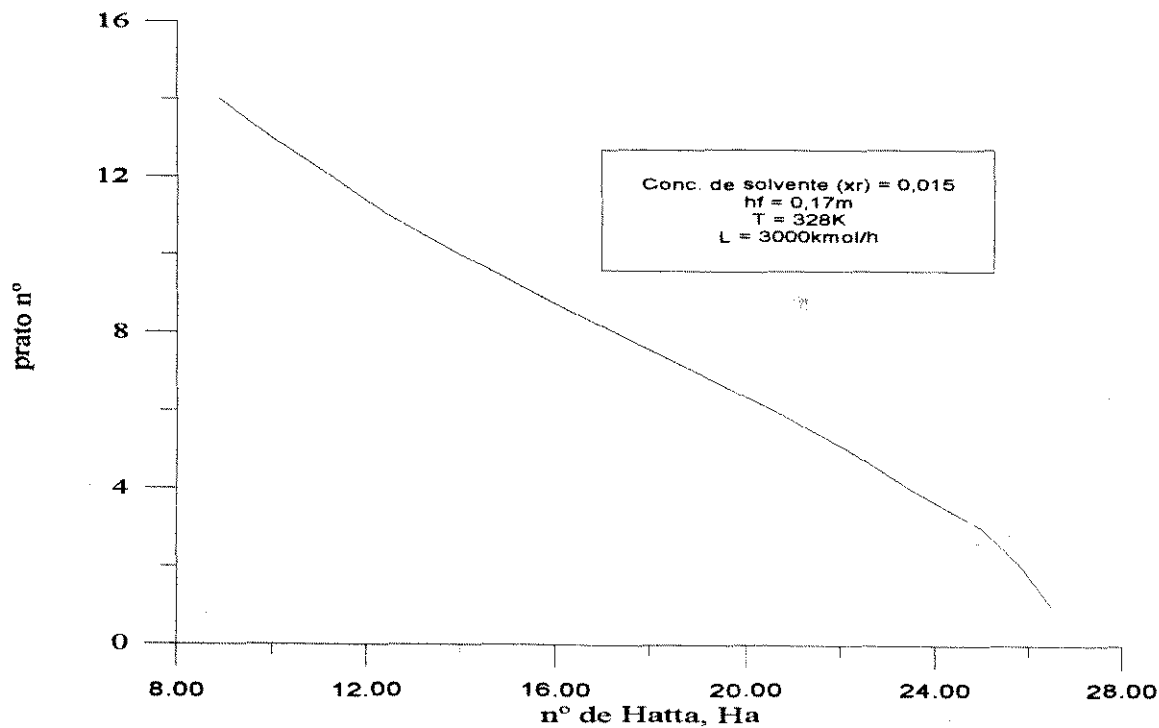


Figura 41. Comportamento do N^2 de Hatta

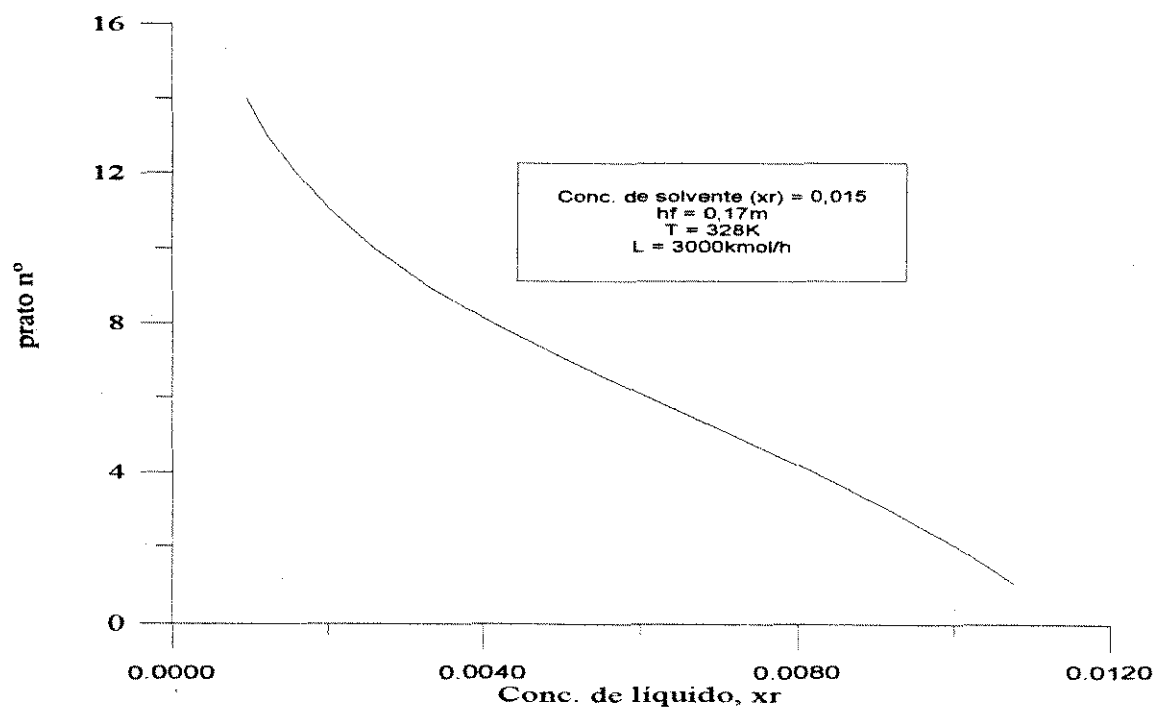


Figura 42. Perfil de concentração do líquido

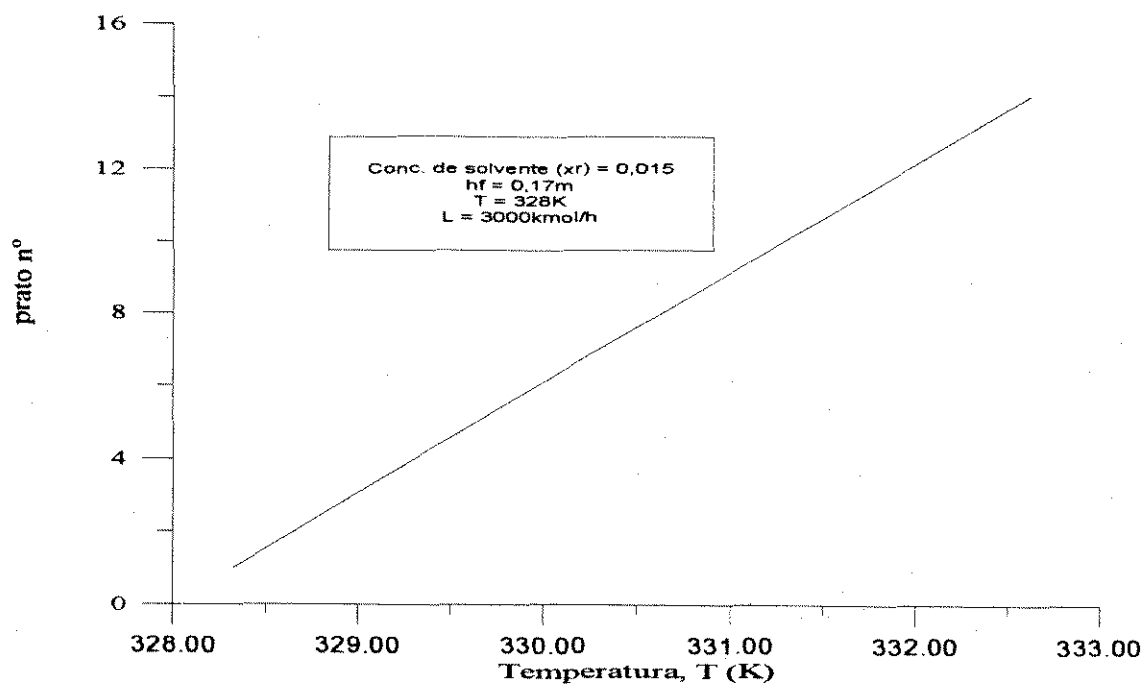


Figura 43. Perfil de temperatura

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Apesar da existência de um número razoável de publicações sobre o assunto, o projeto de absorvedores com reação química é ainda uma tarefa difícil. As incertezas se devem em parte à necessidade de obtenção de parâmetros que dependem grandemente da escala, condições operacionais e propriedades físico-químicas do sistema.

Alper (1981) divide um método racional de projeto em três estágios principais (ver figura 45 na próxima página). O primeiro estágio consiste da necessidade de se conhecer os valores de coeficientes de transferência de massa, áreas interfaciais, taxas de acúmulo de líquido, etc., nas condições do sistema reacional em questão. O segundo estágio envolve a obtenção de dados específicos do processo, tais como o conhecimento da cinética de reação, solubilidade e difusividade. O estágio final consiste das modelagens em escala "microscópica" (local) e "macroscópica" (ou integral) para computar a capacidade do equipamento a partir dos primeiros princípios.

Embora as dificuldades sejam inerentes a cada um destes estágios citados, incluindo a decisão de se fazer uso de modelos experimentais ou não, pôde-se perceber, através deste trabalho, que, mesmo dispondo-se de alguns dados estimados, é ainda possível realizar um bom projeto preliminar do equipamento.

Além do projeto em si, pode-se também chegar a um bom entendimento do que ocorre, em termos de fenômeno físico-químico, com sistemas como o estudado.

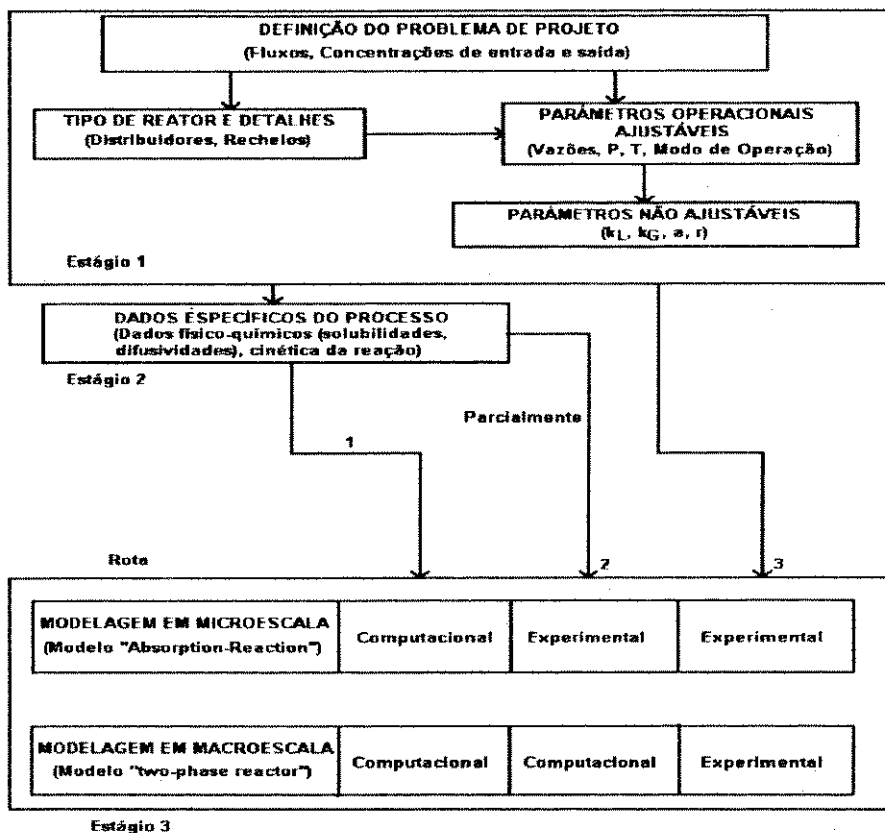


Figura 45. Metodologia de Alper para projeto de absorvedores com reação química

A disponibilidade de dados nas condições estritas do problema é, sem dúvida, a maior dificuldade para a realização do projeto, mas as aproximações utilizadas no modelo não o comprometem. Adicionalmente, procurou-se utilizar, sempre que possível, valores normalmente utilizados em escala industrial.

6.1. Análise de alguns Parâmetros

No presente trabalho, buscou-se chegar a uma metodologia simplificada de projeto para uma coluna de absorção com reação química, aplicada ao sistema CO_2 - monoetanolamina.

Na literatura, como visto na revisão apresentada no capítulo 2, são apresentadas abordagens de projeto muito díspares entre si, percebida até mesmo nas diversas nomenclaturas utilizadas pelos vários autores. Deste modo, buscamos concatenar as diversas abordagens, empregando os conceitos de modelos diferentes, principalmente aqueles apresentados por Froment *et alli* (1986) e Astarita *et alli* (1983).

No capítulo 3, apresentou-se, de uma maneira geral, os modelos de transferência de massa normalmente presentes na literatura.

Para a modelagem matemática, fez-se uso do modelo apresentado em Froment (1990), enquanto que a análise termodinâmica do sistema tomou por base o trabalho de Astarita *et alli* (1983).

Uma das dificuldades na modelagem do sistema diz respeito ao comportamento do equilíbrio líquido-vapor. Para o caso estudado, o parâmetro de estabilidade do íon carbamato é muito próximo de 1 e a razão de carbonatação tem valores menores do que 0,5, sendo possível desprezar as outras reações que não a de formação do íon carbamato, fazendo com que os perfis de concentração na fase líquida e gasosa dependam grandemente da taxa da reação de formação deste íon, ainda mais por se tratar de uma reação rápida, com número de Hatta maior do que 1.

Na interface gás-líquido, a solubilidade do gás no meio não varia muito, de modo que a constante de Henry pôde ser tomada constante com relação à concentração na fase líquida, variando apenas com a temperatura empregada.

O que ocorre, na verdade, é que para cada condição de equilíbrio (x_r , y) e de temperatura em cada prato, tem-se um valor da constante da taxa de reação, que é, em última análise, a própria constante de estabilidade do íon carbamato, já que somente a reação de formação deste íon está sendo considerada. O problema do comportamento

de equilíbrio pode, então, ser resolvido pela determinação de como a reação está se dando em cada região da coluna, através do valor da constante da taxa.

A taxa de líquido requerida para o serviço requer o conhecimento do grau de desabsorção obtido nesta coluna. Entretanto, uma taxa aproximada pode ser estimada assumindo uma composição da solução pobre que entra na coluna de absorção apenas e fazendo-se uma correção, se necessário, depois de projetada a coluna de desabsorção. Assim, o valor de L' pode ser calculado a partir de um balanço de massa e do conhecimento do equilíbrio do sistema considerado.

Vale salientar que em torres industriais onde solventes químicos são usados, podem ocorrer desvios significativos do comportamento isotérmico. Um cálculo de L' que leve em conta o perfil real de temperatura na coluna requer uma análise baseada nas taxas de calor de absorção liberado, na transferência de calor para a fase gaseosa e na evaporação de solvente que possa vir a ocorrer. Uma metodologia que permita levar em conta estes fatores requer, portanto, um entendimento e uma modelagem matemática do sistema em questão, além de meras informações termodinâmicas. Segundo Astarita *et alii* (1983), a metodologia para o cálculo de L' para absorvedores não-isotérmicos não está completamente desenvolvida mesmo para solventes físicos. Num trabalho mais recente, Cagnoli *et alii* (1991) apresentam um estudo teórico para o problema da transferência de massa de um gás em um líquido onde o primeiro reage exotérmica e irreversivelmente. São reportados dois efeitos, que podem afetar o sistema: a variação da solubilidade do gás e o aumento da taxa de reação com o aumento de temperatura.

Na prática, o que tem sido feito é considerar-se uma temperatura de projeto bem mais alta que a temperatura máxima de operação da coluna. No nosso caso, fizemos uso do balanço de energia para se obter a temperatura em cada prato. Entretanto, a obtenção de perfis de temperatura praticamente lineares para os casos apresentados no capítulo anterior, demonstra que tal rigor pode, em diversos casos, ser desconsiderado.

Quanto à pressão de operação, o delta total de pressão na torre existente é de apenas $0,3\text{kg/cm}^2$, não sendo, portanto, considerado. Sabe-se, porém, que a pressão afetaria um certo número de parâmetros. Um aumento da pressão leva a um aumento proporcional da força motriz para a absorção de CO_2 , enquanto que os coeficientes de transferência de massa e áreas interfaciais decrescem devido à menor taxa volumétrica de gás. Além disso, as difusividades na fase gasosa decrescem e daí o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa também.

A concentração da amina é um parâmetro que tem larga influência na operação da coluna. Aumentando-a, ocorreria um decréscimo proporcional no fluxo de solvente, identicamente ao efeito da quantidade de gás ácido na solução rica. Com o aumento da concentração, o fluxo de solvente e portanto sua capacidade de absorção de calor seria reduzida, tornando o perfil de temperatura na coluna mais pronunciado. Esta mudança no perfil de temperatura afetaria o equilíbrio na fase líquida e daí as forças motrizes ("driving forces") de absorção.

Em geral, utiliza-se, industrialmente, uma concentração de amina na faixa de 12 a 25% em peso, podendo-se chegar a valores até maiores, dependendo do uso ou não de inibidores de corrosão. No presente projeto, utilizou-se a concentração de 5% em peso, a mesma da torre industrial, para que se tivesse uma mesma referência de dados. Esta baixa concentração seria justificada pelos também baixos teores de CO_2 na corrente gasosa, além de, em casos industriais diversos, utilizar-se um tratamento adicional com soda cáustica. Assim, utilizando-se uma concentração maior de MEA, e mantendo-se as outras condições, obtém-se um menor número de estágios na coluna.

O número de Hatta, que dá o regime no qual a reação ocorre e que entra no cálculo do fluxo interfacial, varia ao longo da coluna, devido às mudanças na concentração x_r . Tal variação é devido também à alteração da taxa de reação com a temperatura, embora esta, como citado anteriormente, não mude tão pronunciadamente.

A discussão acima está também baseada nos gráficos apresentados no capítulo anterior, onde se vêem os perfis de concentração nas fases líquida e gasosa, o perfil de temperatura e outros gráficos que mostram a variação do número de Hatta em cada prato. Os perfis de concentração e temperatura têm o comportamento normalmente esperado para sistemas como o estudado. No caso do número de Hatta, sua variação normalmente não é mostrada na literatura.

Finalmente, é importante salientar que o estudo do efeito de diversas propriedades nos processos relacionados à absorção com reação química, requer um estudo mais detalhado, sendo difícil esclarecer completamente tal efeito sem a utilização de dados experimentais referentes ao próprio sistema em estudo.

6.2. Sugestões

Conforme discutido no item anterior, torna-se necessário determinar mais claramente como a reação se dá em cada região da coluna. Sugerimos, então, a realização de experimento em laboratório, visando determinar os valores para a constante da taxa de reação, que poderia ser determinada, por exemplo, através de medida indireta de condutividade do sal formado. Este experimento pretenderia também estudar o mecanismo de formação do íon carbamato.

Em termos de simulação, poderia ser estudada a influência das outras reações que não a de formação do íon carbamato, somente.

Adicionalmente, poderíamos sugerir o estudo da variação da vazão de líquido ao longo da coluna, levando em conta a não-isotermicidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

7. Referências Bibliográficas

7.1. Referências Citadas

1. ALPER, Erdogan. Process design aspects of gas absorbers. In: NATO ASI ON MASS TRANSFER WITH CHEMICAL REACTION IN MULTIPHASE SYSTEMS, 1981, Turkey. Proceedings of..., p. 291-339.
2. ASTARITA, G. *Mass transfer with chemical reaction*. New York: Elsevier, 1967. 188p., p. 1-22, 33-42, 90-102, 153-164.
3. ASTARITA, G., SAVAGE, D.W. and BISIO, A.. *Gas treating with chemical solvents*. New York: Wiley, 1983. 493p., p. 1-128, 144-153, 201-228, 389-404, 446-464.
4. ASTARITA, G., MARRUCI, G. and GIOIA, F.. La carbonatazione delle soluzioni acquose di monoetanolamina. *Rend. Acc. Lincei*, v.VII, n.34, p. 176-182, 1963.
5. ASTARITA, G., MARRUCCI, G., GIOIA, F. The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.*, v.19, n.2, p. 95-103, 1964.
6. BAKER, T., STOCKHARDT, Jay S. Graphical rectifying-column calculations. *Ind. Eng. Chem.*, v.22, n.4, p.376-377, Apr. 1930.
7. BLAUWOFF, P.M.M., KAMPHUIS, B., VAN SWAAIJ, W.P.M., WESTERTEP, K.R. Absorber design in sour natural gas treatment plants: impact of process variables on operation and economics. *Chem. Eng. Process.*, v.19, p. 1-25, 1985.
8. CAGNOLLI, M.V., GALLEGOS, N.G., YERAMIAN, A.A. Theoretical study of an exothermal chemical reaction of a gas which is absorbed into a liquid. *Latin Am. Appl. Res.*, v.21, n.3, p. 143-150, 1991.
9. CHARPENTIER, J.C. Mass transfer coupled with chemical reaction. In: GIANETTO, A., SILVESTON, P. (ed.). *Multiphase Chemical*

Reactors: theory, design, scale-up. Washington: Hemisphere Publishing, 1986. p. 33-80.

10. DANCKWERTS, P.V., SHARMA, M.M. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amine (with some notes on hydrogen sulphide and carbonyl sulphide). *The Chem. Engng.*, London, p.CE244-CE280, Oct. 1966.
11. DE LEYE, L., FROMENT, G.F. Rigorous simulation and design of columns for gas absorption and chemical reaction - II: plate columns. *Comput. Chem. Engng.*, v.10, n.5, p.505-515, 1986.
12. EICKMEYER, A.G., JOHNSON, R.R., GOAR, B.G. Carbon dioxide removal. In: MCKETTA, John J., (ed.). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. New York: Marcel Dekker, 1978. v.6, p. 292-310.
13. ESCOBILLANA, G.P., SAEZ, J.A., PÉREZ-CORREA, J.R., NEUBURG, H.J., KERSHENBAUM, L.S. Behaviour of absorption / stripping columns for the CO₂ - MEA system: modelling and experiments. *Can. J. Chem. Engng.*, v.69, n.4, p.969-977, Aug. 1991.
14. FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B. *Chemical reactor analysis and design*. 2.ed. New York: Wiley, 1990. 664p., p. 256-287, 603-638.
15. HOERNER Jr., D.R., CROSSER, O.K. Application of generalized geometric programming in preliminary plant design. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.20, n.2, p.210-219, Apr. 1981.
16. KEIL, Z.O., RUSSELL, T.W.F. Design of commercial-scale gas-liquid contactors. *A.I.Ch.E. J.*, v.33, n.3, p.488-496, Mar. 1987.
17. KENT, R.L., EISENBERG, B. Better data for amine treating. *Hydroc. Process.*, v.55, n.2, p.87-90, Feb. 1976.
18. KOHL, A.L., RIESENFELD, F.C. *Gas purification*. 2.ed. Houston: Gulf Publishing, 1974. 761p., p.22-83.
19. LEVENSPIEL, Octave. *Chemical reaction engineering*. 2.ed. New York: Wiley, 1972. 578p., p.409-452.

20. LILEY, P.E., GAMBILL, W.R. Physical and chemical data. In: PERRY, R.H., CHILTON, C.H., (eds.). *Chemical Engineer's Handbook*. 6.ed. New York: McGraw-Hill, 1984. p. 3.72, 3.230-3.235.
21. LINEK, V., SINKULE, J., RICHTER, M., POSPÍSIL, J. Verification of the design methods for industrial carbon dioxide-triethanolamine absorbers: laboratory differential simulation and computational methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.29, n.8, p.1676-1681, Aug. 1990.
22. PITSINIGOS, V.D., LYGEROS, A.I. Predicting H₂S-MEA equilibria. *Hydroc. Process.*, v.68, n.4, p.43-44, Apr. 1989.
23. POHORECKI, Ryszard. Mass transfer with chemical reaction during gas absorption on a sieve plate. *Chem. Eng. Sci.*, v.31, n.8, p.637-644, 1976.
24. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K. *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 1977.
25. RIDDICK, J.A., BURGER, W.B. *J. Chem. Eng. Data*, v.9, n.2, p.264-267, April 1964.
26. ROUSSEAU, R.W., STATON, J.S. Analyzing chemical absorbers and strippers. *Chem. Engng.*, p.91-95, July 18, 1988.
27. SHERWOOD, T.K., PIGFORD, R.L. and WILKE, C.R.. *Mass transfer*. New York: McGraw-Hill, 1975. 677p., p. 301-385.
28. TONTIWACHWUTHIKUL, P., MEISEN, A., LIM, C.J. Novel pilot plant technique for sizing gas absorbers with chemical reactions. *Can. J. Chem. Engng.*, v.67, n. ,p.602-607, Aug. 1989.
29. UMEDA, Tomio. Optimal design of an absorber-stripper system. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.18, n.3, p.308-317, july 1969.
30. WELTY, J., WICKS, C.E. and WILSON, R.E.. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 3.ed. New York: Wiley, 1984. 803p., p. 764.

7.2. Referências Consultadas e Não Citadas

31. ASTARITA, G. Carbon dioxide in aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.*, v.16, n. 3,4, p. 202-207, 1961.
32. DANCKWERTS, P.V. *Gas liquid reactions*. New York: McGraw-Hill, 1970. 276p., p.1-70, 183-251.
33. EBEN, C.D., PIGFORD, R.L. Gas absorption with chemical reaction on a sieve tray. *Chem. Eng. Sci.*, v.20, n.9, p. 803-811, 1965.
34. FAIR, J.R. Liquid-gas systems. In: PERRY, R.H., CHILTON, C.H., (eds.). *Chemical Engineer's Handbook*. 6.ed. New York: McGraw-Hill, 1984. p.18.4-18.19.
35. FEINTUCH, H.M., TREYBAL, R.E. The design of adiabatic packed towers for gas absorption and stripping. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.17, n.4, p.505-513, Oct. 1978.
36. FURZER, I.A., W., Thomas W. Diffusion measurements in liquid by the Gouy Method. *Chem. Eng. Sci.*, v.17, n. , p.115- , 1962.
37. LOCKETT, M.J. *Distillation tray fundamentals*. Cambridge: University Press, 1986.
38. MADDOX, R.N. Gas absorption. In: PERRY, R.H., CHILTON, C.H., (eds.). *Chemical Engineer's Handbook*. 6.ed. New York: McGraw-Hill, 1984. p. 14.1-14.16.
39. PAVLICA, R.T., OLSON, Jon H. Unified design method for continuous-contact mass transfer operations. *Ind. Eng. Chem.*, v.62, n.12, p. 45-58, Dec. 1970.
40. PETERS, M.S., TIMMERHAUS, K.D. *Plant design and economics for chemical engineers*. 2.ed. New York: McGraw-Hill. 1991. 910p., p.649-713.
41. ROWLAND, Clyde H., GRENS II, E.A. Design absorbers: use real stages. *Hydroc. Process.*, v.50, n.9, p. 201-204, Sept. 1971.

42. SHARMA, M.M. Perspectives in gas-liquid reactions. *Chem. Eng. Sci.*, v.38, n.1, p. 21-28, 1983.
43. STRIGGLE Jr., R.F. *Random packings and packing towers - design and applications*. Houston: Gulf Publishing. 1987. 283p., p.55-109.